

**Thermodynamische Eigenschaften des Bleis  
in Lösungen der ozeanischen Salze**

Der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

Zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von  
Sven Hagemann  
aus Harderberg (Osnabrück)

1. Referent: Prof. Dr. H. K. Cammenga

2. Referent: PD Dr. H.-J. Herbert

eingereicht am: 19.11.1998

mündliche Prüfung (Disputation) am: 16.06.1999

## **Vorabveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen**

Herbert, H.-J., Hagemann S., Moog H. C.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Löslichkeit von Blei und Quecksilber in hochsalinaren Lösungen. In: Forschungszentrum Karlsruhe (Hrsg.): Untertägige Entsorgung. Statusgespräch des PTE zu BMBF-geförderten F+E-Vorhaben auf dem Gebiet der Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-PTE Nr.5, 93-117 (1998)

### **Tagungsbeiträge**

Hagemann, S.: Blei in hochsalinaren Lösungen: Ermittlung und Anwendung von Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten. (Vortrag) Workshop Geochemische Modellierung, Karlsruhe (1997).

Hagemann, S.: Löslichkeit und Komplexbildung von Blei in hochsalinaren Lösungen bei 25°C. (Vortrag) Workshop Geochemische Modellierung, Clausthal-Zellerfeld (1998).

Hagemann, S., Cammenga H. K., Moog H.: Geochemische Modellierung der Schwermetallmobilisation durch hochsalinare Lösungen. (Vortrag) Seminar des Zentrums für Abfallforschung, Braunschweig (1999).



***Für Aglaja***



## **Vorwort**

Die hier vorgestellte Arbeit entstand im Rahmen eines Unterauftrags der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) an die Technische Universität Braunschweig, Institut für Theoretische und Physikalische Chemie. Sie war Teil des vom BMBF unter der Kennziffer 02 C 0475 8 geförderten Vorhabens "Experimentelle Untersuchungen und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in Untertagedeponien in Salzformationen".

Ohne die Hilfe von verschiedener Seite hätte diese Arbeit nicht realisiert werden können. An erster Stelle ist Herrn Prof. Dr. Cammenga (TU Braunschweig) und Herrn Dr. Herbert (GRS) für die Initiierung des Projektes und die freundliche Betreuung zu danken. Ausdrücklicher Dank gilt dem Team des Geochemischen Labors der GRS Braunschweig für die Durchführung von Element- und Phasenbestimmungen sowie für viele praktische Ratschläge. Herrn Dr. Moog und Herrn Dr. Meyer danke ich für die zahlreichen Diskussionen und ihre Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit. Meinen Eltern möchte ich für ihre moralische Unterstützung danken. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Aglaja, ohne deren Geduld und Kraft diese Dissertation nicht hätte zustande kommen können.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ÜBERSICHT .....</b>	<b>1</b>
1.1	Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von gelöstem Blei als Grundlage der Sicherheitsanalysen für Untertagedeponien .....	1
1.2	Ziel dieser Arbeit .....	1
<b>2</b>	<b>BLEILÖSLICHKEITSMESSUNGEN IN WÄßRIGEN SYSTEMEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	Ziel der Löslichkeitsversuche .....	3
2.2	Versuchsvorbereitung .....	3
2.3	Versuchsdurchführung .....	4
2.4	Probenahme und Analyse .....	4
<b>3</b>	<b>UV-SPEKTROSKOPISCHE BEOBACHTUNG DER BLEIKOMPLEXBILDUNG.....</b>	<b>7</b>
3.1	Ziel der spektroskopischen Untersuchungen.....	7
3.2	Versuchsvorbereitung .....	7
3.3	Versuchsdurchführung.....	8
<b>4</b>	<b>ERMITTELTE BLEISÄTTIGUNGEN IN LÖSUNGEN DER OZEANISCHEN SALZE .....</b>	<b>10</b>
4.1	Das System $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	10
4.2	Das System $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	12
4.3	Das System $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	13
4.4	Das System $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	14
4.5	Das System $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	15
4.6	Das System $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	16
4.7	Das System $\text{PbSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	17
4.8	Das quaternäre System $\text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+    \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$ .....	19
4.9	Löslichkeitsmessungen in weiteren höheren Systemen .....	22
<b>5</b>	<b>BLEISPEZIESVERTEILUNG IN CHLORIDISCHEN UND SULFATISCHEN LÖSUNGEN</b>	<b>24</b>
5.1	UV-Spektren von Bleispezies in chloridhaltigen Lösungen.....	24
5.2	UV-Spektren von Bleispezies in sulfathaltigen Lösungen.....	30
5.3	Einzelkonzentrationen durch Bandentrennung .....	38
5.4	Berechnung von Form und Lage der Einzelbanden .....	41
5.5	Bleispeziesverteilung in chloridischen Lösungen.....	43
5.6	Bleispeziesverteilung in sulfatischen Lösungen.....	45
5.7	Speziesverteilung in Mischlösungen .....	45
5.8	Gemischte Bleikomplexe mit Chlorid und Sulfat? .....	49
5.9	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	50

<b>6</b>	<b>THERMODYNAMIK VON ELEKTROLYTLÖSUNGEN .....</b>	<b>51</b>
6.1	Vorgeschlagene Modelle zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen .....	51
6.2	Das Elektrolytmodell von Pitzer: Ausgangsgleichungen .....	51
6.3	Ausdruck für Ionenaktivitätskoeffizienten und die Wasseraktivität .....	52
6.4	Ausdruck für die Wasseraktivität und den osmotischen Koeffizienten .....	52
6.5	Ausdruck für Aktivitätskoeffizienten von Neutralteilchen .....	57
<b>7</b>	<b>BESTIMMUNG VON IONENWECHSELWIRKUNGSKOEFFIZIENTEN UND KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN FÜR BLEI .....</b>	<b>58</b>
7.1	Zwei Herangehensweisen, zwei Parametersätze: Blei als freies Kation oder als Gemisch mehrerer Bleispezies .....	58
7.2	Über die grundsätzliche Schwierigkeit, Komplexbildungskonstanten bei hohen Ionenstärken zu messen .....	58
7.3	WOTAN: ein neuentwickeltes Computerprogramm zur gleichzeitigen Berechnung von Pitzer-Koeffizienten und Komplexbildungskonstanten .....	60
7.4	Verwendete Meßdaten .....	62
7.5	Festlegung der auftretenden Spezies und Schätzwerte für die Komplexbildungskonstanten .....	64
7.6	Löslichkeitskonstanten für auftretende bleihaltige Bodenkörper .....	65
7.7	Parametersatz ohne Komplexbildung (PBO) .....	66
7.8	Parametersatz mit Komplexbildung (PBX): Auswahl der zu bestimmenden Parameter ..	68
7.9	Berechnete Komplexbildungskonstanten .....	70
7.10	Berechnete Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Bleikomplexe .....	71
<b>8</b>	<b>ANWENDUNG DER ERMITTELTEN BLEI-PARAMETERSÄTZE AUF KOMPLEX- UND PHASENGLEICHGEWICHTE .....</b>	<b>74</b>
8.1	Berechnung von Speziesverteilungskurven .....	74
8.2	Vergleich mit den Speziesverteilungskurven nach MGAIDI et al. /MGA 91/ sowie MILLERO und BYRNE /MIL 84/ .....	76
8.3	Berechnung von Bleilöslichkeiten in ternären und höheren Systemen .....	78
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	92
<b>9</b>	<b>SIMULATION VON ABFALLAUSLAUGREAKTIONEN .....</b>	<b>94</b>
9.1	Grundlagen .....	94
9.2	Charakterisierung des Abfalls IfT96 .....	98
9.3	Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP9 Lösung .....	99
9.4	Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP21-Lösung .....	103
9.5	Charakterisierung des Abfalls CA30 .....	107
9.6	Auslaugung des Abfalls CA30 mit IP9-Lösung .....	108

9.7	Charakterisierung des Abfalls CA302 .....	111
9.8	Auslaugung des Abfalls CA302 mit IP21-Lösung .....	111
9.9	Auslaugung des Abfalls CA302 mit IP9-Lösung .....	115
9.10	Abschließende Bewertung der neuen Parametersätze für Blei .....	119
9.11	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	120
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>121</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG A: BLEISÄTTIGUNGSKONZENTRATIONEN IN LÖSUNGEN DER OZEANISCHEN SALZE .....</b>	<b>122</b>
<b>12</b>	<b>ANHANG B: NICHTLINEARE OPTIMIERUNG VON BANDENPARAMETERN IN MULTISPALTER .....</b>	<b>128</b>
12.2	Berechnung von Spezieskonzentrationen aus Bandenhöhen .....	129
12.3	Experimentell bestimmte Bleispeziesverteilungen .....	131
<b>13</b>	<b>ANHANG C: DIE GLEICHZEITIGE BESTIMMUNG VON KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN UND PITZER-KOEFFIZIENTEN IN WOTAN .....</b>	<b>136</b>
13.1	Grundlagen .....	136
13.2	Iterative Bestimmung der gesuchten Parameter mit dem Gradientenverfahren .....	138
13.3	Die Ableitungen der Fehler $r$ nach den gesuchten Parametern: Allgemeine Form .....	139
13.4	Ableitungen der Fehlerfunktion $r$ für Speziesverteilungsdaten .....	140
13.5	Ableitungen der Fehlerfunktion $r$ für Löslichkeitsdaten .....	146
<b>14</b>	<b>ANHANG D: PITZER-KOEFFIZIENTEN FÜR DIE WECHSELWIRKUNGEN DES ZINKS MIT DEN IONEN DES OZEANISCHEN SYSTEMS .....</b>	<b>149</b>
<b>15</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>150</b>



## Symbolverzeichnis

$a$	Thermodynamische Aktivität
$A$	Extinktion
$A_\phi$	Debye-Hückel-Koeffizient [ $\text{kg}^{0.5}/\text{mol}^{0.5}$ ] (siehe S. 54)
$b$	Debye-Hückel-Koeffizient [ $\text{kg}^{0.5}/\text{mol}^{0.5}$ ] (siehe S. 54)
$B$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 52)
$C$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 52)
$E$	Extinktion
$f_{\text{kop}}$	Koppelfaktor (siehe S. 39)
$f(l)$	Debye-Hückel-Term (siehe S. 52 und S. 54)
$F$	Debye-Hückel-Term (siehe S. 52)
$G$	Freie Enthalpie [J]
$I$	Ionenstärke [ $\text{mol/kg}$ ] (siehe S. 57)
$k$	Komplexbildungskonstanten für schrittweise Reaktion (siehe S. 58)
$K, K_{\text{sp}}$	Löslichkeitskonstante
$M$	Molekulargewicht [ $\text{kg/mol}$ ]
$m$	Molare Masse [ $\text{mol/kg}$ ]
$n$	Stoffmenge gelöster Teilchen [mol]
$p_{\text{sc}}$	relativer Bleisättigungsgrad (siehe S. 21)
$R$	Gaskonstante [ $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]
$T$	Temperatur [K]
$w_w$	Stoffmenge Wasser [mol] (siehe S. 52)
$z$	Ionenladung
$Z$	Ladungskonzentration [ $\text{mol/kg}$ ] (siehe S. 52 und S. 56)
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	Komplexbildungskonstanten für kumulative Reaktion (siehe S. 58)
$\beta^{(0)}, \beta^{(2)}, \beta^{(3)}$	Pitzer-Koeffizienten (siehe S. 54)
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient [ $\text{l cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\lambda(l)$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 52)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\tilde{\nu}_{1/2}$	Halbwertsbreite einer Absorptionsbande [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\tilde{\nu}_0$	Lage des Bandenmaximums [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\mu$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 52)
$\phi$	osmotischer Koeffizient
$\theta$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 54)
$\Phi$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 52)
$\Psi$	Pitzer-Koeffizient (siehe S. 52)



# **1 Einleitung und Übersicht**

## **1.1 Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von gelöstem Blei als Grundlage der Sicherheitsanalysen für Untertagedeponien**

Der Gesetzgeber hat in der Technischen Anleitung Abfall die in Deutschland anfallenden Abfälle in verschiedene Schlüsselgruppen unterteilt. Für einige Abfallarten mit besonders hohem Gefährdungspotential, z. B. solchen mit Schwermetallen wie Blei, ist eine Ablagerung in Untertagedeponien vorgeschrieben. Es ist die Aufgabe von Langzeitsicherheitsanalysen zu klären, ob Untertagedeponien den gewünschten dauerhaften und nachsorgefreien Abschluß der eingelagerten Abfälle von der Biosphäre gewährleisten können.

Ein wesentlicher Teil dieser Analysen beschäftigt sich mit den chemischen Prozessen der Schadstoffmobilisierung und -rückhaltung bei der Umsetzung von Abfällen mit wäßrigen Lösungen, die im potentiellen hydrologischen Störfall in den Deponieraum eintreten können. Besonders anspruchsvoll sind Modellierungen für Untertagedeponien in Salzformationen, weil die hier anstehenden ozeanischen Salze<sup>1</sup> hochkonzentrierte und komplex zusammengesetzte Salzlauge bilden. Die theoretische Behandlung solcher Systeme hat dank des PITZER-Modells zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten /PIT 73a/ und aufgrund der Arbeiten von HARVIE et al. /HAR 84/ große Fortschritte gemacht. Schwermetalle wie Blei ließen sich bislang aber nicht auf gleiche Weise behandeln, weil die notwendigen bleispezifischen thermodynamischen Daten fehlten (vgl. /HAG 95/).

## **1.2 Ziel dieser Arbeit**

Die vorliegende Arbeit hat die Schaffung einer thermodynamischen Datenbasis zum Ziel, um eine Berücksichtigung des Bleis bei geochemischen Sicherheitsberechnungen in sauren Lösungen der ozeanischen Salze bei 25,0 °C und Normaldruck zu ermöglichen.

---

<sup>1</sup> Verbindungen der Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$

Für eine Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis von HARVIE et al. /HAR 84/ um  $\text{Pb}^{2+}$  werden Löslichkeitskonstanten für alle relevanten bleihaltigen Festphasen und PITZER-Koeffizienten für die Wechselwirkungen der Ionen der ozeanischen Salze mit gelöstem Blei benötigt. Solche Informationen lassen sich durch Auswertung von Löslichkeitsmessungen in den ternären Systemen gewinnen, die Blei mit den Ionen des ozeanischen Systems und Wasser bildet. Für einen Teil dieser Systeme lagen bislang nur unzureichende Untersuchungen vor; mit dieser Arbeit werden sie durch neue Löslichkeitsmessungen und Phasenbestimmungen ergänzt. Da Zink bei Abfallauslaugversuchen hohe Eluatkonzentrationen erreichen kann, ist es zudem notwendig, Bleisättigungsmessungen auch in zinkhaltigen Lösungen durchzuführen.

In einem ersten Schritt werden aus den so gewonnenen Meßdaten Löslichkeitskonstanten und spezifische Koeffizienten nach PITZER für die Wechselwirkungen des Bleis mit den Ionen der ozeanischen Salze berechnet. Hier gilt zunächst die Annahme, daß Blei auch in hochsalinaren Lösungen ausschließlich als freies Kation  $\text{Pb}^{2+}$  vorliegt.

In einem zweiten Schritt wird das Modell erweitert und die Komplexbildung des Bleis mit Chlorid und Sulfat explizit berücksichtigt. Hierfür werden quantitative Informationen über die Komplexbildungsgleichgewichte in chloridischen und sulfatischen Lösungen benötigt, die durch UV-spektroskopische Messungen bereitgestellt werden. Ein speziell für die Fragestellungen dieser Arbeit entwickeltes Auswertungsprogramm verarbeitet die Löslichkeits- und Speziesverteilungsdaten gemeinsam, um daraus Komplexbildungskonstanten und PITZER-Koeffizienten für die verschiedenen Bleispezies abzuleiten.

Die Überprüfung der Parametersätze beider Modelle erfolgt mit einer Reihe von Bleisättigungsmessungen an Mischlösungen mit einem breiten Konzentrationsbereich an drei oder mehr Ionen des ozeanischen Systems. Eine abschließende Anwendung auf Abfall-Salzlauge-Reaktionen klärt, ob es gelingt, die aus Labordaten gewonnenen Modellparameter auf reale Systeme mit chemisch-toxischen Abfällen und natürlichen Salzlaugen zu übertragen. Hierzu werden Abfallauslaugreaktionen simuliert und mit früheren experimentellen Ergebnissen verglichen.



## **2 Bleilöslichkeitsmessungen in wässrigen Systemen**

### **2.1 Ziel der Löslichkeitsversuche**

Aus der Literaturzusammenstellung von HAGEMANN /HAG 95/ ging hervor, daß einige Subsysteme des um Blei erweiterten ozeanischen Systems bei 25,0 °C noch nicht ausreichend untersucht worden waren. So standen für die Systeme  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  besonders bei höheren Ionenstärken nur wenige Meßdaten zur Verfügung, während für das System  $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  jegliche Information fehlte. Mit Hilfe gezielter Experimente sollten die verbliebenen Lücken geschlossen werden. Da bei Abfallauslaugversuchen häufig hohe Zinkkonzentrationen auftraten /HER 96/, sollten Löslichkeitsdaten auch für die bislang kaum untersuchten Systeme  $\text{PbSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  gewonnen werden. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des neu zu entwickelnden Parametersatzes auch in komplizierteren Systemen (siehe weiter unten) wurden außerdem Bleisättigungsmessungen in Lösungen mit zwei oder mehr ozeanischen Salzen durchgeführt.

### **2.2 Versuchsvorbereitung**

#### **Anzahl der Meßpunkte**

Die Löslichkeitskurven wurden durch Reihen von Einzelansätzen realisiert. Jeder Phasenast wurde – je nach Breite des überstrichenen Konzentrationsbereiches und nach Stärke der Krümmung der Löslichkeitskurve – mit fünfzehn bis dreißig Meßpunkten experimentell dargestellt. Im näheren Bereich von nachgewiesenen oder vermuteten Phasenumwandlungen war eine höhere Zahl von Versuchsansätzen vorgesehen, um die Tripelpunkte (mit Gleichgewicht zwischen zwei Feststoffen und Lösung) besser lokalisieren zu können.

#### **Abschätzung von Sättigungskonzentrationen**

Bei der Berechnung geeigneter Versuchsansätze halfen – falls vorhanden – Literaturdaten über die Bleilöslichkeit in den zu überprüfenden Systemen. Falls keine Informa-

tionen zur Verfügung standen, wurden Meßergebnisse aus verwandten Systemen herangezogen.

### **Berechnung der einzusetzenden Substanzmengen**

Das Lösungsvolumen betrug jeweils 100-200 ml, in einzelnen Fällen 500 oder 1000 ml. Hieraus ergaben sich die einzusetzenden Feststoffmengen (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O alle MERCK p.a.). Vom Bleisalz (PbCl<sub>2</sub> oder PbSO<sub>4</sub>) wurde ein ausreichender Überschuß einkalkuliert, um nach Versuchsende in jedem Fall genügend Bodenkörper für die chemischen und röntgendiffraktometrischen Analysen zur Verfügung zu haben.

## **2.3 Versuchsdurchführung**

### **Ansetzen der Lösungen**

Die berechneten Feststoff- und Wassermengen (aqua bidest.) wurden in auslaufsicheren HDPE-Schraubdeckelflaschen nacheinander auf  $\pm 0,01$  g abgewogen. Um die Bildung von Hydroxokomplexen und basischen Festphasen zu verhindern, erhielten alle Lösungen einen Zusatz an verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, um eine H<sup>+</sup>-Konzentration von 0,001 mol/l einzustellen.

### **Gleichgewichtseinstellung**

Die Lösungsgefäße wurden in Überkopfschüttlern eingespannt und im Klimaschrank bei  $25,0 \pm 0,1$  °C mindestens zwei Wochen geschüttelt. Aus Vorversuchen war bekannt, daß sich das Feststoff/Lösungsgleichgewicht in den behandelten Systemen nach einigen Stunden, spätestens aber nach einigen Tagen einstellt. Die Versuchsgefäße blieben nach der Gleichgewichtseinstellung bis zur Entnahme von Flüssig- und Feststoffproben für die nachfolgenden Analysen im thermostatisierten Klimaschrank.

## **2.4 Probenahme und Analyse**

## **Probenahme und Probenvorbereitung**

Proben der Gleichgewichtslösungen wurden durch 0,45 µm PTFE-Membranfilter gepreßt und anschließend als einprozentig salpetersaure Verdünnungen (1:10 bis 1:10.000) konserviert (HNO<sub>3</sub> MERCK suprapur). Das Trocknen der Bodenkörper durch Zentrifugieren erwies sich wegen der oft hohen Viskosität der Gleichgewichtslösungen als ungeeignet. Für die chemische Analyse wurde der Rückstand so oft zwischen trockenem Filterpapier gepreßt, bis auf dem Papier keine Feuchtigkeitsflecken mehr zu erkennen waren. Für die röntgendiffraktometrische Analyse wurden die Bodenkörper zusätzlich im Exsikkator bei Raumtemperatur über Silikagel getrocknet.

## **Bestimmung der Ionengehalte in den Gleichgewichtslösungen**

Die salpetersauren Probenverdünnungen wurden mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie nach Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) auf die enthaltenen Elemente (Na, K, Mg, Ca, Pb, Zn, S) untersucht. Als Meßgerät stand ein ISA JOBIN YVON JY 50 P zur Verfügung, das vor jeder Meßreihe mit einer Serie von Standardlösungen kalibriert wurde.

## **Bestimmung kleiner Bleigehalte mit der Inversvoltammetrie**

Blei in Konzentrationen unterhalb 100 mg/l wurde inversvoltammetrisch mit einem METROHM VA Prozessor 646 und VA Stand 647 bestimmt. Hierzu wurde die Probe zunächst in etwa 25 ml eines von Stickstoff durchspülten Grundelektrolyten (0,1 mol/l KCl MERCK suprapur) aufgelöst. Daraufhin wurde das Blei über einen Zeitraum von 90 s bei einer Spannung von 50 mV an der hängenden Quecksilbertropfenelektrode angereichert und die Spannungs-/Stromkurve gemessen. Die Quantifizierung des Bleis erfolgte durch nachfolgende Addition eines Bleistandards. Vor der Probezugabe erfolgte eine Messung des Blindwerts, der vom Analysenwert abgezogen wurde. Bei Lösungen mit Bleigehalten unter 0,05 mg/l wurde auf den Grundelektrolyten verzichtet und die Gleichgewichtslösung nach Zusatz von etwa 0,1 g festem NaCl (MERCK suprapur) und Spülen mit N<sub>2</sub> direkt vermessen.

## **Chemische Analyse der Bodenkörper**

Im Falle von Bleichloriden wurden etwa 200 mg der entfeuchteten Bodenkörper (s.o.) auf 0,1 mg genau abgewogen und in 1,00 l mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem Wasser gelöst. Schwerlösliche Bleisulfate wurden hingegen in Wasser gelöst, das 0,1 mol/l  $\text{MgCl}_2$  enthielt. Die Analyse erfolgte mit ICP-OES.

### **Phasenbestimmung der Bodenkörper**

Die getrockneten Bodenkörperproben wurden röntgendiffraktometrisch auf die enthaltenen Phasen untersucht. Einige relevante bleihaltige Festphasen waren in der Datenbank des Auswertungsprogrammes noch nicht enthalten. In Fällen, wo ihr Auftreten nicht auszuschließen war, wurden Vergleichsspektren von reinen Proben dieser Phasen herangezogen und die Phasenzuordnung manuell vorgenommen.

### **3 UV-Spektroskopische Beobachtung der Bleikomplexbildung**

#### **3.1 Ziel der spektroskopischen Untersuchungen**

In dieser Arbeit sollte der spezifische Einfluß der Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  auf die Bildung der Bleichlorokomplexe untersucht werden. Außerdem war zu klären, welche Komplexe  $\text{Pb}^{2+}$  mit  $\text{SO}_4^{2-}$  bildet und ob die UV-VIS Spektroskopie ein geeignetes Verfahren zur Quantifizierung der Sulfatokomplexbildung ist.

#### **3.2 Versuchsvorbereitung**

##### **UV-Spektren gelöster Bleispezies**

Blei und seine Chlorokomplexe absorbieren ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 300 nm, wie schon FROMHERZ und LIH zeigen konnten /FRO 31/. Über die spektroskopischen Eigenschaften von Bleisulfatokomplexen ließen sich in der Literatur keine Angaben finden.

##### **Meßmethode**

Die Spektren wurden durch Abtasten des Wellenlängenbereichs von 190 bis 350 nm in Schritten von 0,1 nm aufgenommen und über eine Datenschnittstelle automatisch auf einen Arbeitsplatzrechner übertragen. Im Meßbereich traten auch Teilspektren des Wassers, des Chlorids und des Sulfats auf. Um nur die Absorptionslinien der bleihaltigen Spezies zu erhalten, wurden alle Probelösungen gegen eine jeweils gleich zusammengesetzte, aber bleifreie Referenzlösung gemessen.

##### **Optimale Bleikonzentration in den Meßlösungen**

Voruntersuchungen zeigten, daß bei einem Gesamtbleigehalt von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l der Schwerpunkt der Absorptionskurve im theoretisch optimalen Extinktionsbereich um 0,43 liegt. Nach RINGBOM /RIN 39/ rufen bei diesem Wert Schwankungen der Lichtabsorption (63%) die relativ geringsten Analysenfehler hervor.

## **Verwendete Grundelektrolyte**

Die Komplexbildung des Bleis mit Chlorid wurde in Lösungen der Salze  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  untersucht. Um die Bildung von Bleisulfatokomplexen zu studieren, wurden außerdem Messungen in Natriumsulfatlösungen vorgenommen. Weitere Messungen fanden in Mischlösungen mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  statt, um den Einfluß des Sulfations auf die Chlorokomplexbildung zu prüfen.

Die Konzentrationen der Grundelektrolyte reichten jeweils von Null bis fast zur Sättigungsgrenze. Zwischen den einzelnen Meßkonzentrationen wurden die Abstände so gewählt, daß die Existenzbereiche aller auftretenden Bleispezies möglichst gleichmäßig abgedeckt werden konnten. Als Anhaltspunkt dienten die Bleikomplexverteilungskurven bei SEWARD /SEW 84/.

## **3.3 Versuchsdurchführung**

### **Meßbedingungen**

Komplexbildungsgleichgewichte sind temperaturabhängig. Eine genaue Einhaltung und Kontrolle der thermischen Meßbedingungen waren deshalb unumgänglich. Das Spektrometer wurde in einem Raum aufgestellt, dessen durchschnittliche Temperatur bei  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  lag. Es war außerdem mit wassergekühlten Küvettenhaltern ausgerüstet, deren Temperatur sich mit einem externen thermostatisierten Wasserbad auf  $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  einstellen ließ. Thermometer im Wasserbad und gelegentliche Messungen in den eingesetzten Küvetten dienten zur Kontrolle. Alle Probe- und Referenzlösungen wurden vor der Messung im Klimaschrank auf  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$  vortemperiert und über  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  - PTFE-Membranfilter in die Küvetten eingefüllt. Nach dem Einsetzen der Küvetten in die gekühlten Halterungen erreichte der Küvetteninhalt nach spätestens zwei Minuten die Temperatur des Wasserbades und konnte vermessen werden.

## **Abgleich der Küvettenabsorptionen**

Für jede Meßreihe wurde ein jeweils aufeinander abgestimmtes Küvettenpaar verwendet. Vor Beginn eines Meßblocks von zehn Messungen erfolgte eine Leermessung beider Küvetten gegeneinander, um die Glasabsorption abzugleichen.

## **Herstellen von Meß- und Bezugslösungen**

Meß- und Bezugslösungen wurden durch Vereinigen und Verdünnen konzentrierterer Stammlösungen in Meßkolben mit 25, 50 oder 100 ml Eichmarke hergestellt. Alle Meßlösungen enthielten zur Einstellung eines sauren Milieus 0,001 mol/l Salzsäure oder Schwefelsäure. Geht man von 6,77 (log K) als Wert für die Bildungskonstante des ersten Bleihydroxokomplexes  $[\text{PbOH}]^+$  aus /LIN 78/, so reicht eine Protonenkonzentration von 0,001 mol/l aus, um die Hydroxokomplexbildung unter 0,01% zu drücken.

## **Geräte und Materialien**

Alle Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Zweistrahl-Spektrophotometer LAMBDA 20 aufgenommen. Die Spaltweite betrug 2 nm. Es wurden Quarzglasküvetten mit optischen Weglängen von 1, 10 und 100 mm verwendet. Alle Stammlösungen wurden aus MERCK p.a. Chemikalien und aqua bidest. hergestellt und ihre Konzentrationen mit ICP-OES geprüft. Das verwendete Bleichlorid (MERCK) wurde zuvor aus salzsaurer Lösung rekristallisiert.

## 4 Ermittelte Bleisättigungen in Lösungen der ozeanischen Salze

### 4.1 Das System $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

#### Frühere Untersuchungen

Bisher lagen zwei Arbeiten über das System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  vor. Zwei Löslichkeitswerte bei kleinen Chloridkonzentrationen stammen von NOYES /NOY 92/. Weitere Messungen zwischen 0,06 und 4,5 mol/kg  $\text{MgCl}_2$  veröffentlichten KENDALL und SLOAN /KEN 25/.

#### Ermittelte Löslichkeitskurve

Die Löslichkeit des Bleis fiel bereits bei geringer Chloridzugabe stark ab und erreichte bei etwa 0,7 mol/kg  $\text{MgCl}_2$ -Gehalt ihr Minimum. Danach war ein starker Anstieg der Löslichkeitskurve zu beobachten, der bis etwa 4,7 mol/kg  $\text{MgCl}_2$  anhielt. Hier war ein Knickpunkt zu erkennen, nach dem die Bleisättigungskonzentration von 0,17 mol/kg bis auf 0,01 mol/kg absank (Tabelle 11.1 und Abbildung 4.1). Die in dieser Arbeit gefundene Löslichkeitskurve wich stark von den deutlich niedriger liegenden Werten aus KENDALL und SLOAN /KEN 25/ ab, stimmte aber bei kleinen Konzentrationen mit den Angaben von NOYES /NOY 92/ überein.

#### Auftretende Festphasen

Eine von KENDALL und SLOAN /KEN 25/ postulierte Phase  $\text{PbCl}_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , die über den ganzen Konzentrationsbereich auftreten soll, ließ sich nicht wiederfinden. Stattdessen ergaben die chemischen und röntgendiffraktometrischen Analysen, daß bis zu einer  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration von 4,7 mol/kg  $\text{PbCl}_2$  als löslichkeitsbestimmende Phase auftrat<sup>2</sup>.

---

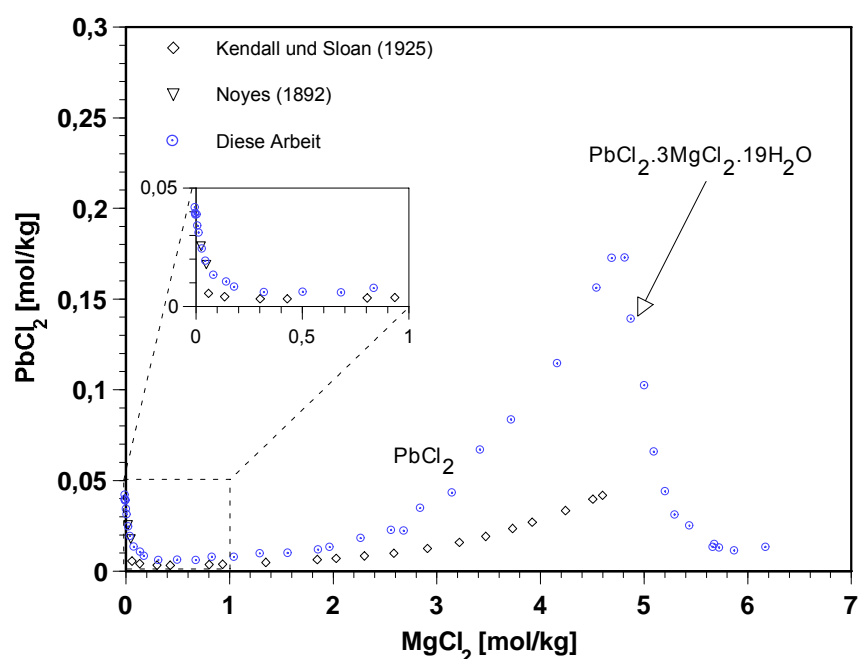
<sup>2</sup> Auffällig ist, daß KENDALL und SLOAN /KEN 25/ auch bei anderen Löslichkeitsversuchen, z.B. im System  $\text{PbCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , Bleisättigungskonzentrationen angaben, die stets unter den sonst veröffentlichten Werten lagen. Eine mögliche Ursache mag bei ihrer gravimetrischen Bleibe-



Die Vermutung, daß über 4,7 mol/kg  $\text{MgCl}_2$  eine neue bleihaltige Phase gebildet wurde, bestätigte sich nach der chemischen Analyse der Gleichgewichtsbodenkörper (Tabelle 11.2). Hier trat eine in der Literatur bislang nicht beschriebene Phase auf, der die Formel  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  entspricht (Tabelle 4.1). Statistisch war aber nicht auszuschließen, daß die Verbindung 18 oder 20 Formeleinheiten Wasser enthält. Eine Entscheidung ließ sich aber trotz genauer Überprüfung nicht herbeiführen.

**Tabelle 4.1:** Bodenkörperanalyse: Theoretische und gefundene Massenanteile

	Pb [%]	Mg [%]	Cl [%]	H <sub>2</sub> O [%]
Theoretisch (für $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ):	22,9	8,05	31,3	37,8
Analyse (Mittel aus 6 Bodenkörpern):	$22,8 \pm 0,8$	$8,0 \pm 0,3$	$31 \pm 1$	$38 \pm 2$
Zum Vergleich:				
Theoretisch (für $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ):	23,3	8,21	31,9	36,5
Theoretisch (für $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ):	22,4	7,89	30,7	39,0



**Abbildung 4.1:** Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

stimmung nach Fällung mit Sulfat liegen. Sie führt bei Anwesenheit hoher Chloridmengen nicht zur quantitativen Überführung des Bleis in die Festphase, weil die Bleilöslichkeit gleichzeitig stark ansteigt (vgl. GRIGORJAN /GRI 76/).

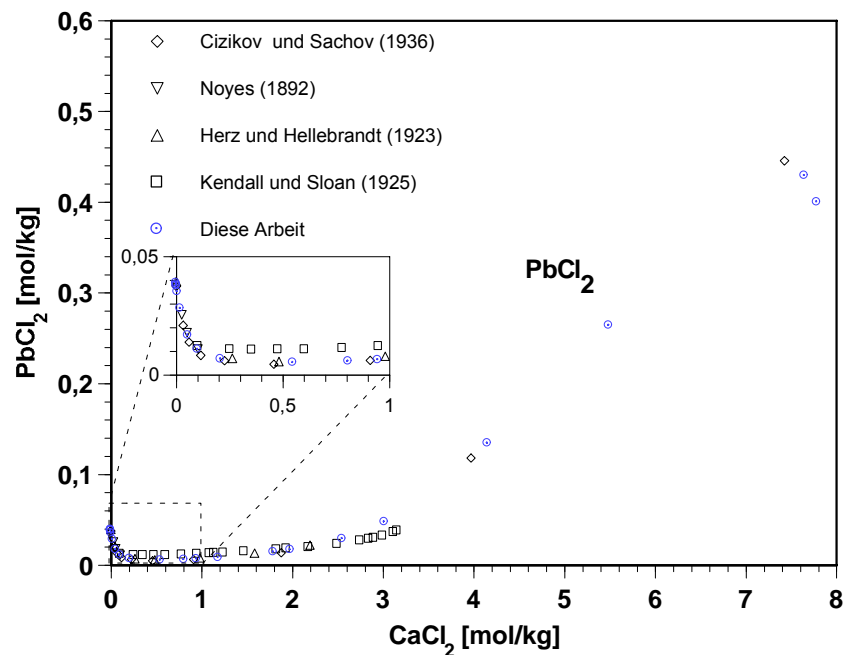
## 4.2 Das System $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

### Frühere Untersuchungen

In diesem System hatten bislang NOYES /NOY 92/, HERZ und HELLEBRANDT /HER 23/, KENDALL und SLOAN /KEN/ sowie ČIŽIKOV und ŠACHOV /CIZ 36/ Löslichkeitsmessungen vorgenommen. Die Arbeiten von KENDALL und SLOAN /KEN 25/ fielen erneut aus dem Rahmen.

### Ermittelte Löslichkeitskurve und ermittelte Bodenkörper

Im System  $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  verlief die beobachtete Löslichkeitskurve sehr ähnlich wie im entsprechenden System mit Magnesiumchlorid. Die Bleisättigungskonzentrationen stimmten bis etwa 1,5 mol/kg  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt mit jenen in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen überein, später lagen sie etwa 20-30% über der Löslichkeitskurve im System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Tabelle 11.3 und Abbildung 4.2). Im Gegensatz zu Magnesiumchloridlösungen war selbst bei höchsten Calciumchlorid-Konzentrationen kein Abknicken der Löslichkeitskurve erkennbar. Die in dieser Arbeit gemessenen Bleilöslichkeiten reihten sich gut in die Literaturwerte ein. Als Bodenkörper trat nur  $\text{PbCl}_2$  auf.



**Abbildung 4.2:** Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

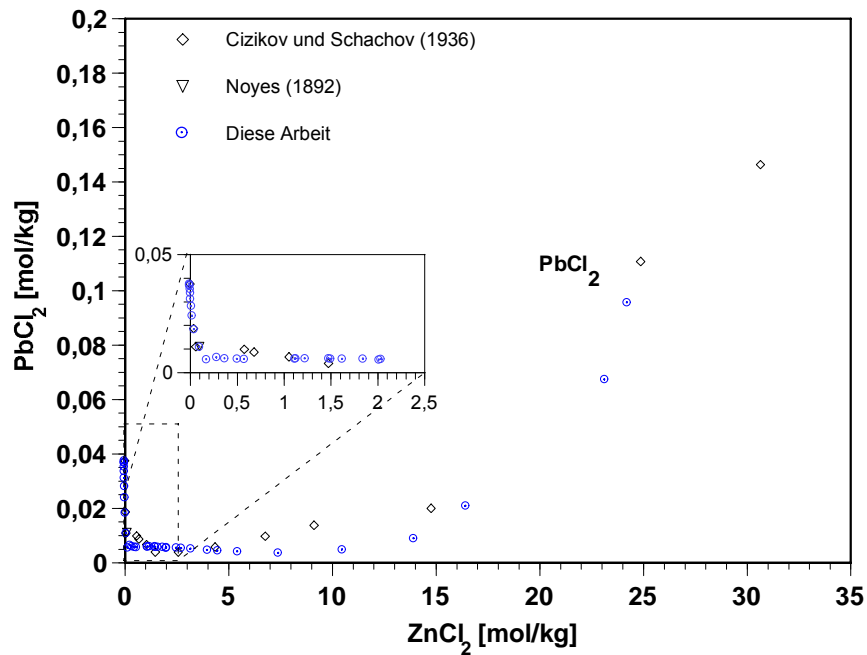
### 4.3 Das System $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

#### Frühere Untersuchungen

Zu diesem System gab es bereits Untersuchungen von Noyes /NOY 92/ sowie von ČIŽIKOV und ŠACHOV /CIZ 36/.

#### Ermittelte Löslichkeitskurve und auftretende Festphasen

Ähnlich wie bei den Systemen mit Calciumchlorid und Magnesiumchlorid fiel die Löslichkeit des Bleis zunächst ab (Tabelle 11.4 und Abbildung 4.3). Während aber ein weiterer Zusatz der beiden zuerst genannten Salze ab etwa 1,6 mol/kg Chlorid wieder zu einem Anstieg der Bleisättigungskonzentrationen führte, verblieb die Bleilöslichkeit in konzentrierter werdenden Zinkchloridlösungen auf niedrigem Niveau (um 0,05 mol/kg). Erst bei allerhöchsten  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalten um 10 mol/kg stieg die Löslichkeitskurve wieder leicht an. In konzentrierten  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen liegen neben freiem  $\text{Zn}^{2+}$  in zunehmenden Maße Zinkchlorokomplexe mit ein bis vier Chloratomen vor /RUY 86/. Somit stand bedeutend weniger Chlorid für die Komplexierung des Bleis zur Verfügung. Die Interpretation des Wiederanstiegs der Bleisättigungskonzentrationen in stark konzentrierten Zinkchloridlösungen (>10 mol/kg) muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben: Die physikalische Struktur solcher Systeme entspricht weniger wäßrigen Lösungen als vielmehr quasikristallinen  $\text{ZnCl}_2$ -Gittern mit eingebauten  $\text{H}_2\text{O}$ -Einheiten (STOKES und ROBINSON /STO 48/). Es trat nur  $\text{PbCl}_2$  als Bodenkörper auf.



**Abbildung 4.3:** Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

#### 4.4 Das System $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

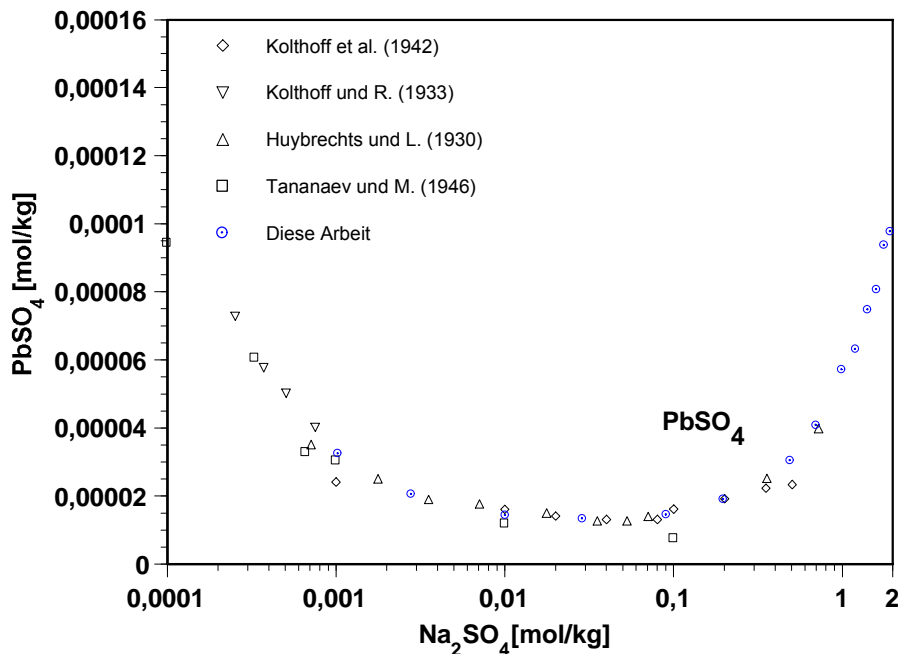
##### Frühere Untersuchungen

Für dieses System lagen bereits zahlreiche Meßdaten vor (vgl. HUYBRECHTS und DE LANGERON /HUY 30/; KOLTHOFF et al. /KOL 42/; KOLTHOFF und ROSENBLUM, /KOL 33/; TANANAEV und MIZECKAJA /TAN 46/). Bei hohen Natriumsulfat-Konzentrationen waren die Angaben aber sehr spärlich, weshalb sie durch eigene Messungen ergänzt wurden.

##### Ermittelte Löslichkeitskurve und auftretende Festphasen

Bereits eine geringe Sulfatzugabe führte zu einem schnellen Abfall der Löslichkeitskurve, die aber bereits bei etwa  $0,0003 \text{ mol/kg}$  Natriumsulfatzusatz abzuflachen begann (Tabelle 11.5 und Abbildung 4.4). Zwischen  $0,001 \text{ mol/kg}$  und  $0,2 \text{ mol/kg}$  Natriumsulfatgehalt beschrieb sie ein ausgedehntes Talniveau mit Bleisättigungskonzentrationen um  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$ . Oberhalb einer Sulfatkonzentration von  $0,2 \text{ mol/kg}$  stieg der Phasenast wieder an und erreichte bei der Glauberit-Sättigung ( $1,95 \text{ mol/kg Na}_2\text{SO}_4$ ) eine Bleikonzentration von  $9,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$ . Die Ergebnisse dieser Arbeit füg-

ten sich sehr gut in die Literaturangaben ein. Im ganzen Konzentrationsbereich trat nur  $\text{PbSO}_4$  als Bodenkörper auf.



**Abbildung 4.4:** Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

#### 4.5 Das System $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

##### Frühere Untersuchungen

Nur TANANAEV und MIZECKAJA /TAN 46/ haben einige Löslichkeitsmessungen bei 25°C unternommen. Zum Vergleich wurden noch einige Untersuchungen bei leicht abweichenden Temperaturen herangezogen: GOLOVATIJ /GOL 40/ bei 18-20°C, HUYBRECHTS und RAMELOT /HUY 27/ bei 18° und 30°C, KAMEYAMA und FUKUMOTO /KAM 43/ bei 30°C.

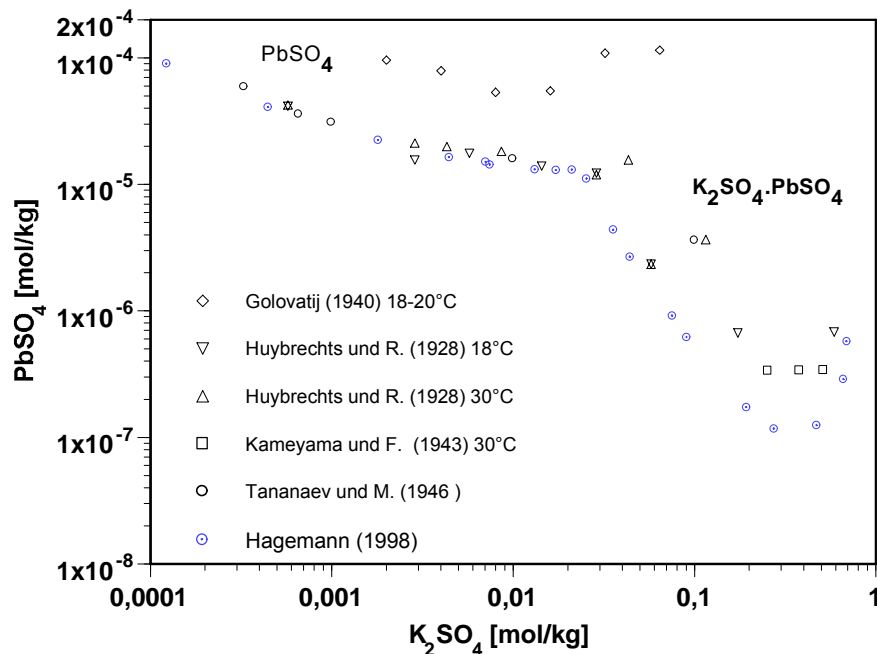
##### Ermittelte Löslichkeitskurve

Im System Bleisulfat-Kaliumsulfat verlief die Löslichkeitskurve zunächst vollkommen gleich wie im entsprechenden Natriumsulfat-System. Ab einer  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von 0,02 mol/kg fiel die Bleilöslichkeit auf  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/kg steil ab. Oberhalb 0,5 mol/kg  $\text{K}_2\text{SO}_4$  war ein leichter Wiederanstieg der Löslichkeitskurve zu beobachten (Tabelle

11.7, Abbildung 4.5). Die gemessenen Bleikonzentrationen lagen z.T. erheblich unter den bisher veröffentlichten Werten, besonders bei Sulfatkonzentrationen über 0,02 mol/kg. Es wäre zu überprüfen, inwieweit die Autoren mit den damaligen Methoden in der Lage waren, so niedrige Bleikonzentrationen sicher zu bestimmen.

### Auftretende Festphasen

Es traten zwei bleihaltige Mineralphasen auf. Bis zu einer Kaliumsulfatkonzentration von 0,022 bestimmte  $\text{PbSO}_4$  die Löslichkeit. Oberhalb dieser Marke bildet sich  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (Palmierit). Die Lage des Tripelpunktes  $\text{PbSO}_4 / \text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  ermittelten RANDALL und SHAW /RAN 35/ bei 0,0225 mol/kg, was sich gut mit den Analyseergebnissen dieser Arbeit deckt.



**Abbildung 4.5:** Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

### 4.6 Das System $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

#### Frühere Untersuchungen

Für dieses System lagen bisher keinerlei Daten bei 25,0°C vor. Vergleichbare Messungen bei 30°C findet man bei KAMEYAMA und FUKUMOTO /KAM 43/.

## Ermittelte Löslichkeitskurve und auftretende Festphasen

Die Sättigungskurve ähnelte bis zu einer Konzentration von etwa 0,1 mol/kg Sulfat sehr der entsprechenden Kurve von Natriumsulfatlösungen. Während die Bleilöslichkeit in Natriumsulfatlösungen mit weiter wachsender Sulfatkonzentration gleichbleibend zunahm, flachte die zunächst ansteigende Kurve im System  $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  frühzeitig ab. Sie erreichte bei 2 mol/kg Sulfatgehalt ein Maximum von nur einem Viertel der entsprechenden Höhe im Natriumsulfat-System und begann kurz vor der Sättigungsgrenze des  $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wieder leicht zu fallen (Tabelle 11.7, Abbildung 4.6). Wahrscheinlich spielt hier die Ionenpaarbildung zwischen Sulfat und Magnesium eine wesentliche Rolle, die etwa fünfmal stärker ist als die zwischen  $\text{Na}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $K_{\text{Assoc}}$  10,2 gegenüber 2,02; JOHNSON und PYTKOWICZ /JOH 78/). Sie senkt die Aktivität des Sulfats und vermindert damit die löslichkeitssteigernde Komplexbildung des Bleis. Es trat nur  $\text{PbSO}_4$  als Bodenkörper auf.

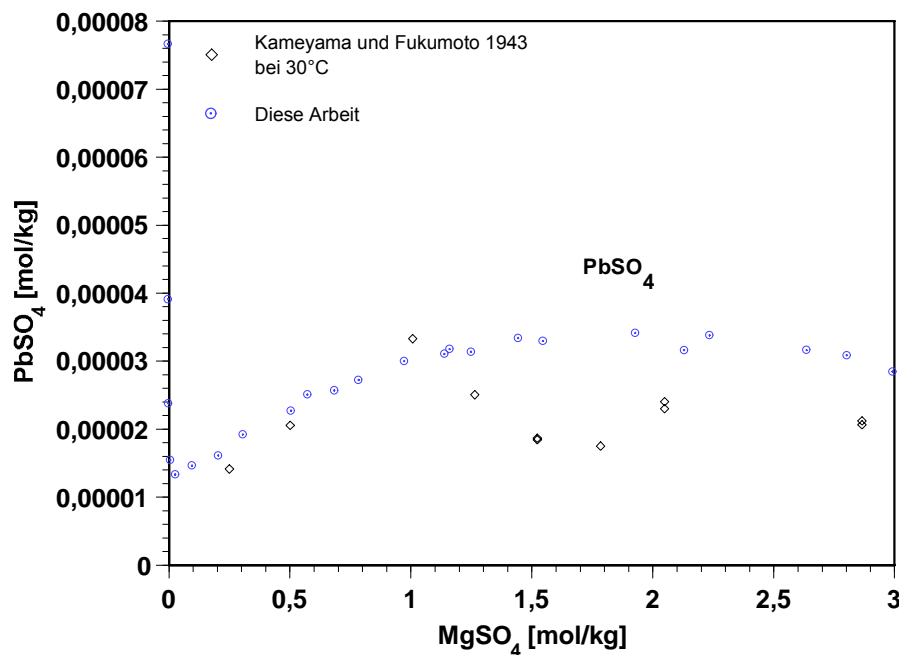


Abbildung 4.6: Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

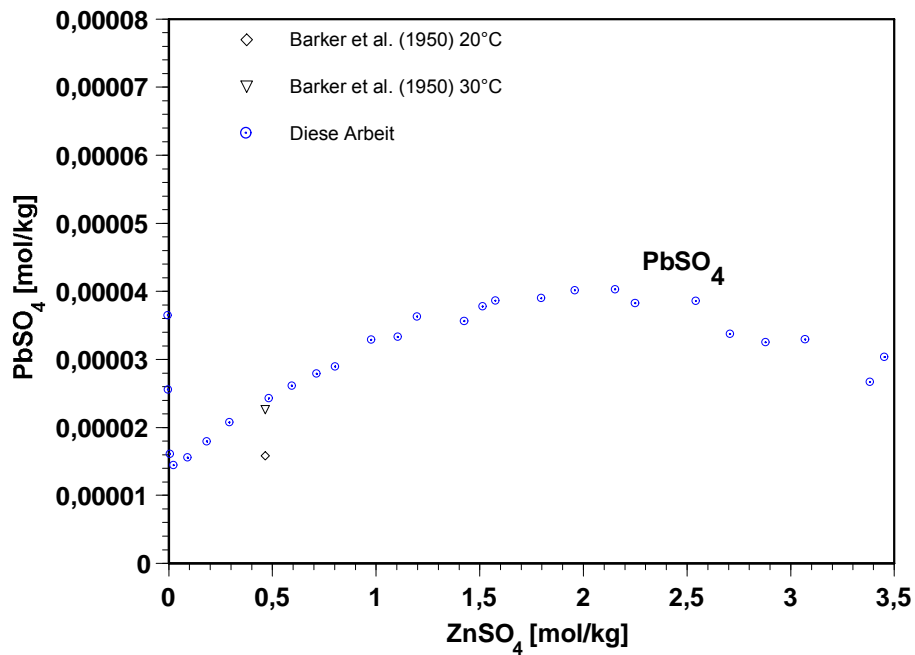
## 4.7 Das System $\text{PbSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

### Frühere Untersuchungen

Es lagen bislang nur zwei Löslichkeitspunkte bei 20°C und 30°C vor /BAR 50/.

### Ermittelte Löslichkeitskurve und auftretende Festphasen

Die ermittelte Löslichkeitskurve entsprach sowohl in ihrem Verlauf als auch in ihrer Höhe den Verhältnissen in Magnesiumsulfatlösungen (s.o.), worin sich die Ähnlichkeit der Lösungsschemie von Zn und Mg ausdrückt (Tabelle 11.8, Abbildung 4.7). Da Zinksulfatlösungen höhere Konzentrationen erreichen können, war das Wiederabfallen der Bleilöslichkeit bei höchsten Sulfatkonzentrationen etwas ausgeprägter zu beobachten. Es trat nur  $\text{PbSO}_4$  als Bodenkörper auf.



**Abbildung 4.7:** Experimentelle Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4$ - $\text{ZnSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$



#### 4.8 Das quaternäre System $\text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

##### Frühere Untersuchungen

Von den denkbaren höheren Systemen, die  $\text{Pb}^{2+}$  mit den ozeanischen Salzen bildet, ist nur dieses in der Vergangenheit intensiver untersucht worden (vgl. GROMOV /GRO 40b/; GRIGORJAN /GRI 76/; ŽDANOV und JAKOVLEV /ZDA 58/; ÇETIN und BERKEM /CET 78/).

##### Widersprüchliche Literaturangaben

Sowohl GROMOV /GRO 40b/ als auch GRIGORJAN /GRI 76/ haben die Phasengrenzen im quaternären System  $\text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  untersucht. Besonders interessant ist ihre experimentelle Bestimmung der Grenze zwischen den Existenzgebieten der Salze  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbSO}_4$ . Die beiden Autoren kamen dabei zu erheblich voneinander abweichenden Ergebnissen, wie Abbildung 4.8 zeigt. Die Grenze zwischen den beiden bleihaltigen Phasen läßt sich aber auch berechnen: An der Phasengrenze besteht ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und den beiden Bodenkörpern  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbCl}_2$ , was durch die entsprechenden Löslichkeitskonstanten ausgedrückt wird:

$$K(\text{PbSO}_4) = a_{\text{Pb}} a_{\text{SO}_4} \quad [1]$$

$$K(\text{PbCl}_2) = a_{\text{Pb}} a_{\text{Cl}}^2 \quad [2]$$

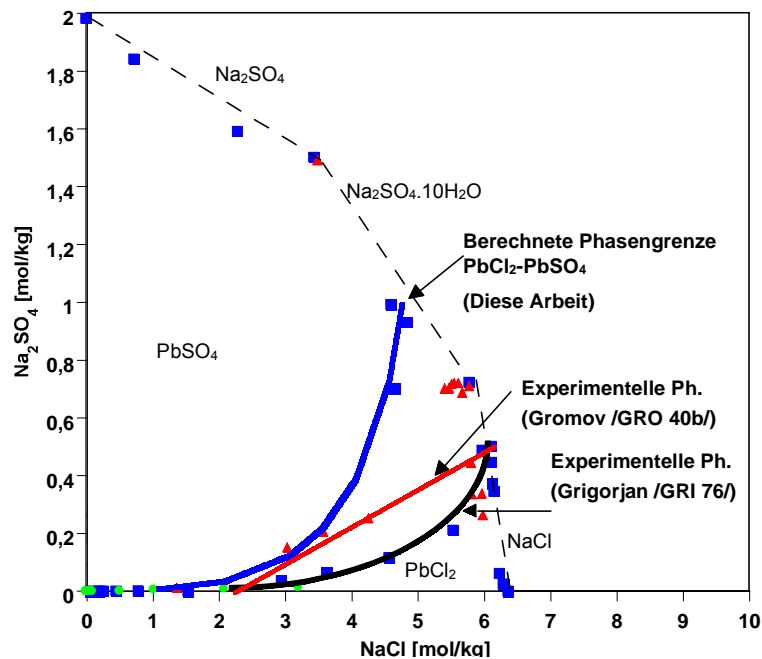
Man kann nun die Bleiaktivität in [ 1 ] mit der Formulierung in [ 2 ] substituieren und erhält einen Ausdruck, der nur noch von den Aktivitäten der Ionen Na, Cl und  $\text{SO}_4$  abhängig ist:

$$K(\text{PbSO}_4) = \frac{K(\text{PbCl}_2) a_{\text{SO}_4}}{a_{\text{Cl}}^2} = \frac{K(\text{PbCl}_2) m_{\text{SO}_4} \gamma_{\text{SO}_4}}{m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\text{Cl}}^2} \quad [3]$$

Die beiden Aktivitätskoeffizienten von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sind Funktionen aller Ionenkonzentrationen und somit auch des gelösten Bleis. Der Einfluß des Bleis ist vernachlässigbar, wenn die Konzentration der Bleispezies viel kleiner als die der sonstigen Ionen ist. Das trifft auf Blei im gesamten Konzentrationsfeld des quaternären Systems  $\text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  zu. Über eine Umformung ist eine Funktion für die Phasengrenzlinie erhältlich:

$$m_{\text{SO}_4} = \frac{K(\text{PbSO}_4)}{K(\text{PbCl}_2)} \frac{m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\text{Cl}}^2}{\gamma_{\text{SO}_4}} \quad [4]$$

Setzt man eine Chloridkonzentration ein, so erhält man die zugehörige Sulfatkonzentration, auf der die gesuchte Phasengrenze liegt. Eine gemäß [4] berechnete Kurve ist in Abbildung 4.8 eingezeichnet. Aus ihr geht hervor, daß die Phasenzuordnungen durch GROMOV /GRO 40b/ und GRIGORJAN /GRI 76/ nicht stimmen können. Eine nähere experimentelle Abklärung der Verhältnisse war deshalb zwingend notwendig.



**Abbildung 4.8:** Phasengrenze  $\text{PbCl}_2\text{-PbSO}_4$  im System  $\text{Pb,Na}||\text{Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

### Ermittelte Löslichkeiten und Bodenkörper

Tabelle 8.1 gibt die Meßergebnisse für dieses quaternäre System wieder. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen wurde bei zugleich hohen Chlorid- und Sulfat-

konzentrationen ein weiteres bleihaltiges Salz gebildet, ein Tripelsalz aus Bleichlorid, Bleisulfat und Natriumsulfat mit der Formel  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Analyseergebnisse: Tabelle 4.2). Sein Existenzgebiet ließ sich experimentell nicht genau eingrenzen, da es wahrscheinlich zu Übersättigungen kam.

**Tabelle 4.2:** Analyse des Tripelsalzes im System  $\text{Pb,Na}||\text{Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

	<b>Na</b> [Gew.-%]	<b>Cl</b> [Gew.-%]	<b>SO<sub>4</sub></b> [Gew.-%]	<b>Pb</b> [Gew.-%]	<b>H<sub>2</sub>O</b> [Gew.-%]
<b>Theoretisch</b> für $\text{Pb}_2\text{Na}_4\text{Cl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PNCS)	9,62	7,42	30,16	43,37	9,43
<b>Gefunden</b>	$9,3 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,9$	$30,1 \pm 0,8$	$43,7 \pm 0,7$	$10 \pm 1$

Die Meßergebnisse lassen sich nicht in einem x/y-Diagramm darstellen, weil die Bleikonzentration von zwei Einflußgrößen abhängig ist: den Konzentrationen von Natriumchlorid und von Natriumsulfat. Es wurden deshalb relative Bleisättigungsgrade berechnet. Sie ergaben sich aus dem Verhältnis der beobachteten zu derjenigen Bleisättigungskonzentration, die sich bei Abwesenheit von Natriumsulfat einstellen würde (Rückgriff auf Literaturwerte). Man erhält dann den folgenden Faktor:

$$p_{sc} = \frac{m_{\text{Pb},\text{sat}(\text{beob.})}}{m_{\text{Pb},\text{sat}(\text{NaCl})}} \quad [5]$$

Mit ihm läßt sich der Einfluß des Natriumsulfatgehaltes auf die Sättigungskonzentration des Bleis in einer Natriumchloridlösung ausdrücken. Abbildung 8.18 (S. 88) zeigt die entsprechend aufgetragenen Werte. Berücksichtigt wurden nur Lösungen mit mehr als 4 mol/kg NaCl. Die Punkte lassen sich in zwei Bereiche gliedern. Zwischen 0 und 0,37 mol/kg Sulfatgehalt weisen sie eine steigende Tendenz auf, wobei die Bleisättigungskonzentration auf das 1,2- bis 1,4-fache anwächst. Ein zweiter Ast, etwa ab 0,34 mol/kg, begann bei weitaus niedrigeren  $p_{sc}$ -Werten um 0,7 und senkt sich hinab bis fast 0,1 bei Sulfatkonzentrationen um 0,9 mol/kg. Die beiden Äste entsprechen Lösungen mit den Gleichgewichtsbodenkörpern  $\text{PbCl}_2$  und dem quaternären Salz  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PNCS).

Ein besonderer Diagrammabschnitt ist der Bereich um 0,35 mol/kg Sulfatkonzentration. Hier liegen mehrere Meßpunkte mit relativen Bleisättigungen von  $p_{sc} = 0,6$  bis 1,2

senkrecht übereinander. Es ist anzunehmen, daß nur bei denjenigen Lösungen mit den geringsten Bleisättigungskonzentrationen der beobachtete Bodenkörper gleichzeitig der thermodynamisch stabilste war (PNCS). Alle anderen Lösungen in diesem Bereich sind hinsichtlich PNCS als übersättigt anzusehen; wahrscheinlich hatte sich hier die Umsetzung  $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PNCS}$  noch nicht vollständig vollzogen.

#### **4.9 Löslichkeitsmessungen in weiteren höheren Systemen**

Zur Überprüfung der zu entwickelnden Parametersätze wurden Bleisättigungskonzentrationen auch in einer Reihe konzentrierter Multikomponentenlösungen bestimmt (Tabelle 8.4, Tabelle 8.5, S. 91f.). Sie enthielten zwei oder mehr verschiedene ozeanische Salze und eine Bleiverbindung. Die Zuordnung der Bodenkörper erfolgte auf der Grundlage röntgendiffraktometrischer Messungen.

Dank der großen Zahl der zur Verfügung stehenden Meßdaten war es möglich, einige allgemeine Aussagen zur Phasenbildung in sauren konzentrierten Mischlösungen zu machen. Bei Anwesenheit ausreichender Mengen Kalium und Sulfat (etwa über 0,03 mol/kg) bildete sich auch in Lösungen höchsten Chloridgehaltes Palmierit. Fehlte Sulfat, so war eines der beiden Kaliumbleichloride zu finden. Nur in Lösungen, die sehr viel Magnesiumchlorid enthielten ( $>5$  mol/kg), bildete sich  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ . Bei Abwesenheit von Kalium überwog in Lösungen mit viel Chlorid und Sulfat das Tripelsalz  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Lösungen mit weniger Sulfat schieden  $\text{PbCl}_2$  aus, Lösungen mit geringeren Chloridgehalten bildeten  $\text{PbSO}_4$  als Bodenkörper.

#### 4.10 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Bestimmung der für die Bleispezies gesuchten Wechselwirkungskoeffizienten reichten die von HAGEMANN (1995) zusammengestellten Literaturdaten nicht aus, weil viele relevante bleihaltige Subsysteme bislang noch nicht oder nur unzureichend untersucht worden waren. In den Systemen  $\text{MgCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4\text{-PbSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-PbSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-PbSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Pb,Na||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  wurden deshalb ergänzende Löslichkeitsversuche bei 25,0 °C durchgeführt. Dabei kam es zur Entdeckung zweier bislang in der Literatur nicht beschriebener bleihaltiger Festphasen:  $\text{PbCl}_2\cdot 3\text{MgCl}_2\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{PbCl}_2\cdot \text{PbSO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Gegenüber den Ergebnissen früherer Arbeiten mußten einige Löslichkeitskurven korrigiert werden, was vor allem die Systeme  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-PbSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  betraf. Im quaternären System  $\text{Pb,Na||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  konnten aufgrund der neuentdeckten Phase  $\text{PbCl}_2\cdot \text{PbSO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Inkonsistenzen in den Ergebnissen früherer Arbeiten aufgedeckt und geklärt werden. In hochsalinaren sauren bis neutralen Mischlösungen ist Palmierit ( $\text{PbSO}_4\cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) als die wesentliche bleilöslichkeitsbestimmende Festphase anzusehen.

## **5 Bleispeziesverteilung in chloridischen und sulfatischen Lösungen**

### **5.1 UV-Spektren von Bleispezies in chloridhaltigen Lösungen**

#### **Frühere Arbeiten zur Chlorokomplexbildung**

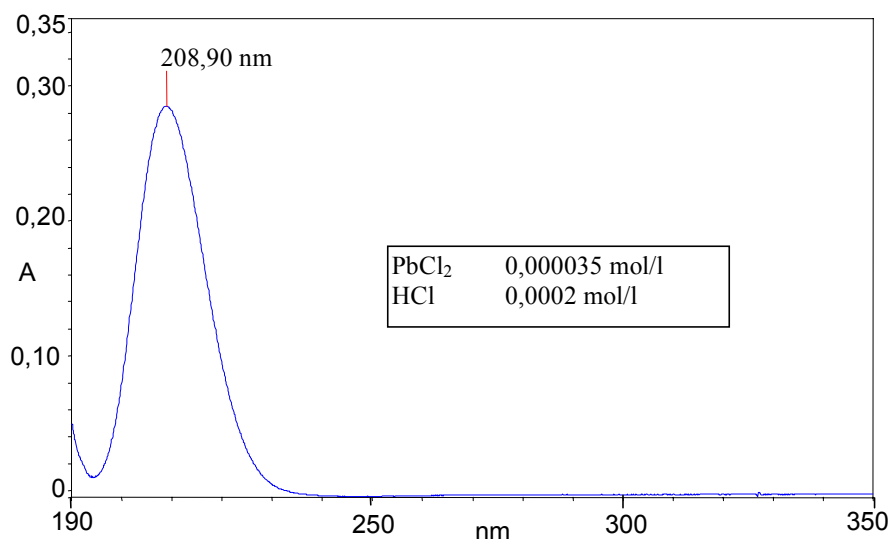
Verschiedene Methoden wurden in der Vergangenheit angewandt, um näheren Aufschluß über die Komplexbildung des Bleis mit Chlorid zu erhalten. Der historisch früheste Ansatz dürfte von NOYES /NOY 92/ stammen, der Löslichkeitsmessungen heranzog. Auf diesem Wege folgten ihm in neuerer Zeit z.B. MIRONOV et al. /MIR 64/, FEDOROV und SHISHIN /FED 76/, RAFALS'SKIJ und MASALOVIC' /RAF 82/ oder MGAIDI et al. /MGA 91/. Viele Autoren unternahmen potentiometrische Messungen, so MIRONOV /MIR 61/, FEDOROV et al. /FED 72/, PRASAD und PRASAD /PRA 80/. Auch die Polarographie und Voltammetrie eignen sich, wie PAPOFF et al. /PAP 55/, VIERLING /VIE 71/ und SIPOS et al. /SIP 80/ zeigten. Leitfähigkeitsmessungen wurden von NANCOLLAS /NAN 55/ sowie LOZAR et al. /LOZ 92/ eingesetzt. Einen kinetischen Ansatz verfolgten HUTCHINSON und HIGGINSON /HUT 73/.

Die breiteste Anwendung hat aber die UV-Spektroskopie gefunden, siehe bei FROMHERZ und LIH /FRO 31/, CAVIGLI /CAV 50/, HAIGHT und PETERSON /HAI 65/, VIERLING /VIE 71/; YURCHENKO et al. /YUR 76/, SEWARD /SEW 84/, BYRNE et al. /BYR 81/, BYRNE und MILLER /BYR 84/. Blei eignet sich besonders für diese Untersuchungsmethode, da sowohl das freie Bleikation als auch alle Bleichlorokomplexe im UV-Spektrum oberhalb 190 nm gut sichtbar sind - ein Umstand, der nur für wenige Metalle zutrifft (vgl. FROMHERZ und WALLS, /FRO 37/).

Schon MIRONOV /MIR 61/ konnte anhand von potentiometrischen Messungen zeigen, daß die Art der Metallkationen spürbar die Lage der Komplexgleichgewichte beeinflußt. BYRNE und MILLER /BYR 84/ untersuchten diesen Effekt für  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  und quantifizierten sie ihn mit Hilfe spezifischer Ionenwechselwirkungskoeffizienten. Ihre Messungen reichten nur bis 1 mol/l Ionenstärke, so daß Aussagen für hochsalinare Lösungen nicht möglich sind.

#### **Spektrum des freien Bleikations und des Chloridions**

Bei Abwesenheit oder verschwindend geringer Konzentration von Chlorid bestand das Spektrum einer bleihaltigen Lösung aus der symmetrischen Bande des freien Bleikations mit einem Maximum bei 209 nm (siehe Abbildung 5.1).

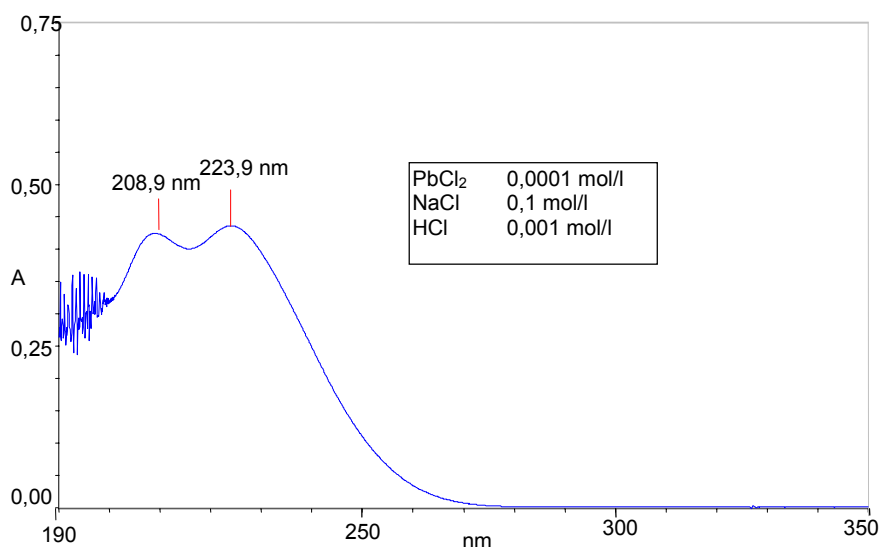


**Abbildung 5.1:** Absorptionskurve des freien Pb<sup>2+</sup>-Ions

Das Spektrum des Chloridions besteht aus mindestens zwei einzelnen Banden, die bei 2 °C Maxima bei 174,28 nm und 163,94 nm aufweisen /FOX 78/. FROMHERZ und MENSCHIK /FRO 30/ gaben 181 nm an. Sie wurde später als Charge-Transfer Bande für den Elektronenübergang Chlorid → Wasser identifiziert (vgl. TSAI und COONEY /TSA 76/). Das Spektrum bleihaltiger Lösungen war im Absorptionsbereich der Chloridbande nur bei sehr kleinen Gesamtchloridgehalten ungestört auswertbar. Schon Chloridkonzentrationen über 0,001 mol/l machten sich in der Absorptionskurve bemerkbar, noch höhere Chloridgehalte schwächten das Signal so weit ab, daß das Streulicht hinter der Küvette zum wesentlichen Bestandteil des Meßsignals wurde. In der aufgenommenen Absorptionskurve erschienen dann bei genügend kleiner Auflösung (0.1 nm) typische spektrale Verteilungen (z.B. Abbildung 5.6 unter 200 nm).

#### **Absorptionsbanden der Bleichlorokomplexe**

Bei einer Steigerung des Chloridgehaltes über 0,001 mol/l erschien bei 226 nm eine Schulter im Spektrum, die sich bei weiterer Konzentrationssteigerung zu einem deutlich erkennbaren Peak entwickelte (Abbildung 5.2).

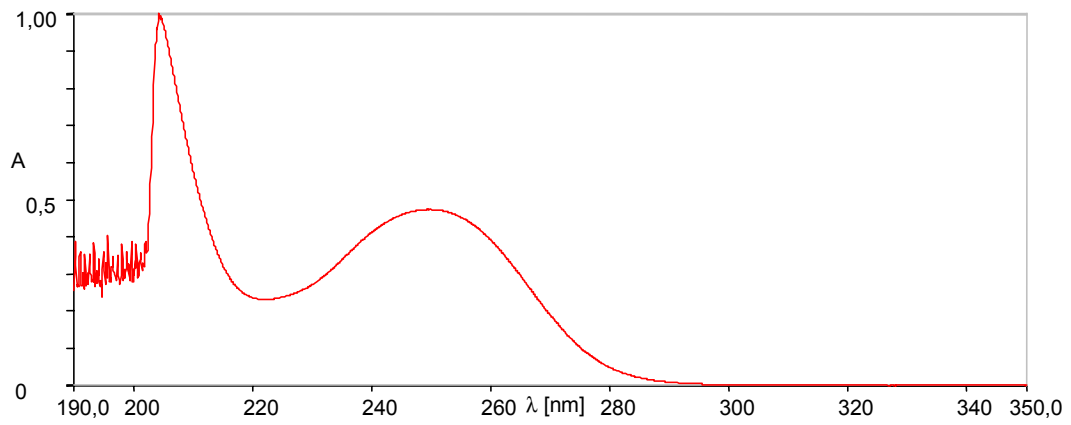


**Abbildung 5.2:** Absorptionsbanden von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $[\text{PbCl}]^+$  bei 0,1 mol/l Chloridgehalt

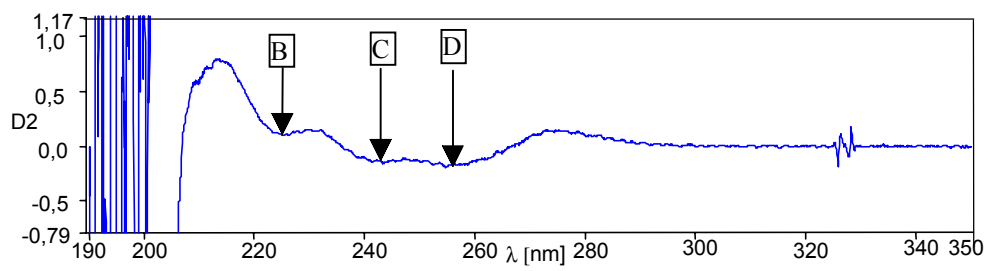
Die fortwährende Erhöhung des Chloridgehaltes führte zu einer Verschiebung des Spektrums in langwellige Richtung, ohne daß neue Banden konkret auszumachen waren. Man erkennt in Abbildung 5.5 lediglich einen breiten strukturarmen "Buckel", dessen Absorptionsmaximum sich langsam von etwa 224 nm bis zu einer Grenzwellenlänge von 272 nm verlagert (Abbildung 5.6). Er wurde im Bereich bis 220 nm von stetig wachsenden und ebenfalls ins Langwellige wandernden starken Absorptionsbanden begleitet, die wegen der Chloridabsorption nur teilweise im Meßspektrum erkennbar waren.

Eine genauere Analyse der schwach strukturierten Absorptionsbanden bei Konzentrationen über 0,5 mol/kg Cl<sup>-</sup> führte zur Identifikation weiterer Einzelbanden. Während das Originalspektrum einer bleihaltigen Lösung mit 1 mol/kg NaCl keinen Aufschluß über Lage und Anzahl der zugrundeliegenden Einzelpeaks zuließ (Abbildung 5.3), waren im Ableitungsspektrum zweiter Ordnung ( $\partial^2 E / \partial \lambda^2$ ) drei Minima zu erkennen (Abbildung 5.4). Sie wiesen auf die Existenz dreier Einzelbanden mit Maxima um 226 nm (B), 243nm (C) und 256nm (D) hin. Mit steigendem Chloridgehalt verschwanden die beiden erstgenannten Minima B und C und es verblieb Bande D, deren Lage sich zu höheren Wellenlängen verschob und bei höchsten Konzentrationen 272 nm erreichte.

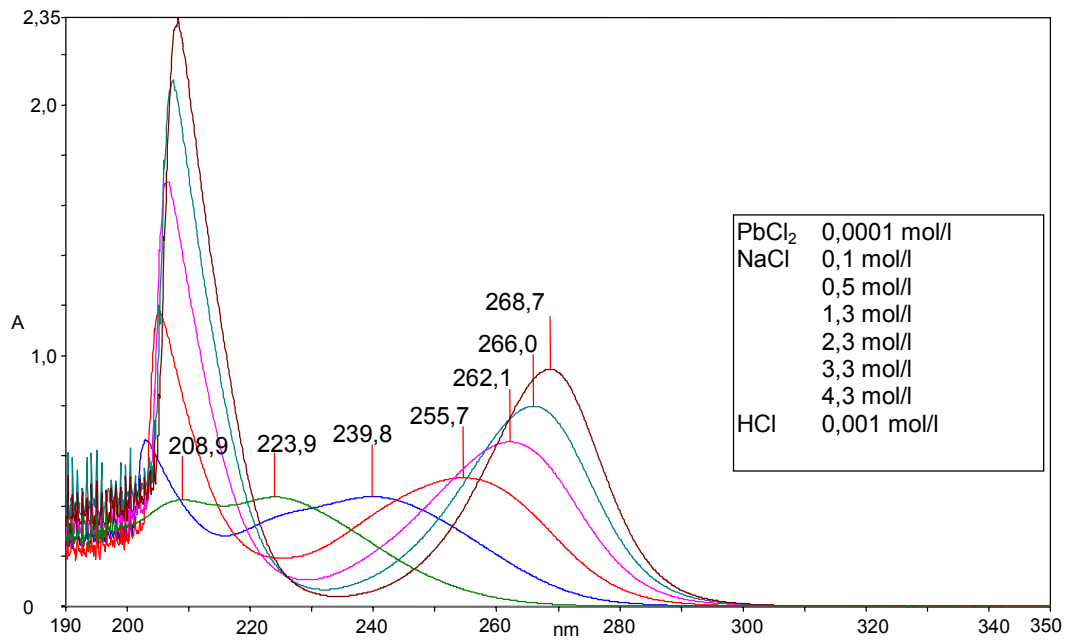




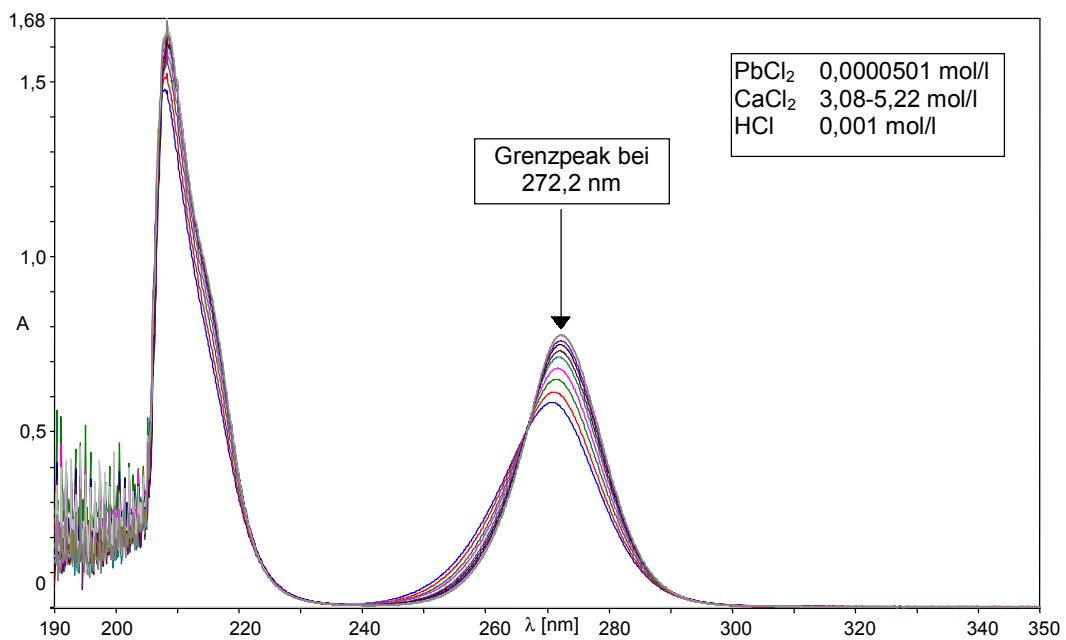
**Abbildung 5.3:** Spektrum einer Lösung mit 1 mol/l NaCl: Schwach strukturierter "Buckel"



**Abbildung 5.4:** Ableitungsspektrum zweiter Ordnung bei 1 mol/l NaCl: drei Einzelpeaks erkennbar (B,C,D)



**Abbildung 5.5:** Sich verschiebende Absorptionsmaxima bei Chloridgehalten von 0,1 bis 4,3 mol/l



**Abbildung 5.6:** Ausbildung eines Grenzspektrums bei Chloridkonzentrationen über 6 mol/l

## Anzahl der absorbierenden Bleispezies und Bandenzuordnung

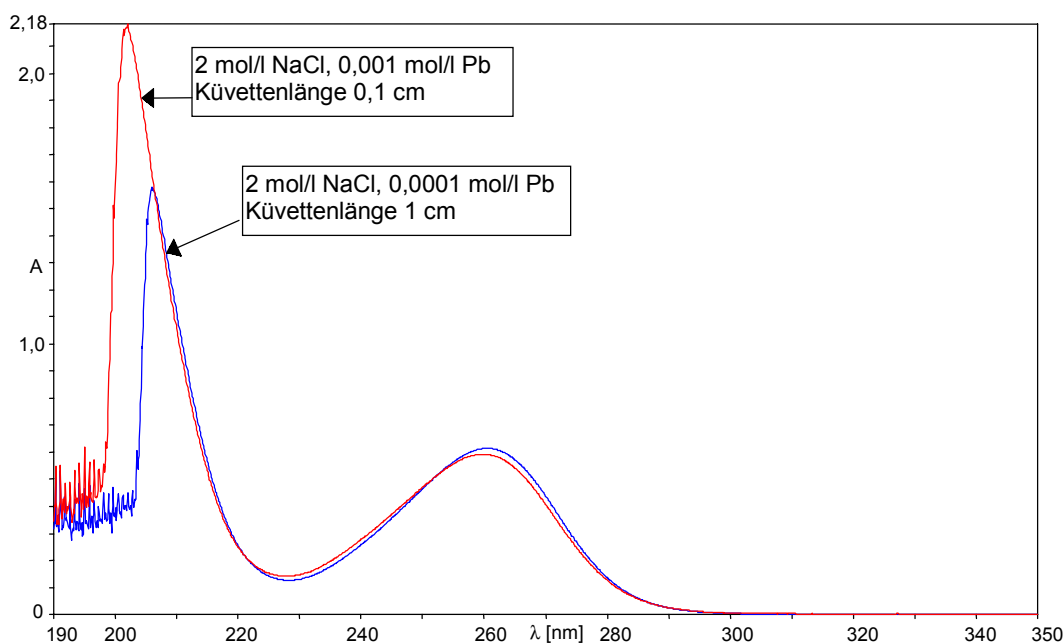
Aufgrund der Analysen waren vier Banden eindeutig auszumachen. Die Identität der ersten drei Banden ist in der Literatur unstrittig: 209 nm ( $\text{Pb}^{2+}$ ), 226 nm ( $[\text{PbCl}]^+$ ) und bei 245 nm ( $[\text{PbCl}_2]^0$ ). Die schmale und hohe Grenzbande mit dem Maximum bei 272 nm muß von einer Anregung des am stärksten chlorierten Bleikomplexes herrühren. FROMHERZ und LIH /FRO 31/ schlossen aus der geringen Halbwertsbreite und der konzentrationsunabhängigen Lage dieser Bande, daß es sich hierbei um einen koordinativ abgesättigten Komplex handeln müsse, der nur wenig mit der Umgebung in Wechselwirkung trete. Sie identifizierten ihn als  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . Zeitweilig wurde die These vertreten, daß  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  der höchstchlorierte Komplex in wäßriger Lösung sei (z.B. PAPOFF et al. /PAP 55/, HAIGHT und PETERSON /HAI 65/). TSAI und COONEY /TSA 76/ wiesen hingegen darauf hin, daß das Doppelsalz  $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6$ , in dem das Ion  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  vorliegt (vgl. BERGERHOFF und SCHMITZ-DUMONT /BER 56/), im Reflexionsspektrum ein Absorptionsmaximum bei 293 nm aufweist. Die höchstchlorierte Bleispezies in Lösung kann deshalb nicht mit  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  identisch sein.

Es verbleibt die Lage der langwelligen Absorptionsbande des  $[\text{PbCl}_3]^-$  zu bestimmen. Die Existenz eines isosbestischen Punktes in Abbildung 5.6 zeigt, daß in Lösungen mit mehr als 6 mol/kg Chlorid zwei Spezies nebeneinander vorliegen. Bildet man die Differenz zweier Spektren von Lösungen mit unterschiedlichem, aber hohem Chloridgehalt, so findet man den größten Absorptionszuwachs bei einer Wellenlänge von 262 nm. Das belegt die Existenz einer weiteren Einzelbande bei etwa 262 nm, die nur vom Komplex  $[\text{PbCl}_3]^-$  hervorgerufen werden kann.

## Spektrum unterhalb 220 nm

Ab einer Chloridkonzentration von 0,1 mol/l trat unterhalb von 220 nm ein Wiederanstieg der Absorption ein. In Abbildung 5.5 zeigen sich scharfe, asymmetrische Absorptionskurven, deren Höhe mit der Chloridkonzentration rasch zunahm. Ihre Maxima verschoben sich gleichzeitig zu höheren Wellenlängen. Die starke Chloridabsorption verhinderte eine vollständige Beobachtung dieser Banden (s.o.), so daß im Meßbild nur ihre abgeschnittenen Flanken sichtbar waren. TSAI und COONEY /TSA 76/ oder auch SEWARD /SEW 84/ meinten stattdessen, vollständige Banden zu sehen, was sich mit einem einfachen Versuch widerlegen ließ:

Durch Verwendung von 1 mm-Küvetten (anstatt 10 mm) war es möglich, bei gleicher Chloridkonzentration die absolute Chloridabsorption auf ein Zehntel zu senken und damit den auswertbaren Meßbereich zu erweitern. Erhöhte man gleichzeitig die Bleikonzentration auf das Zehnfache, so blieb gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz die Extinktion durch die Bleispezies gleich. Mit dieser Operation sollte ein größerer Teil der kurzwelligen Bandenflanke im Meßspektrum sichtbar werden und sich das "Peakmaximum" verschieben. Abbildung 5.7 zeigt, daß diese Überlegung richtig ist.



**Abbildung 5.7:** Abhängigkeit des Spektrums bei 2 mol/l NaCl von der Küvettenlänge

### Physikalische Bedeutung der Banden

Die langwelligen Banden wurden von SCHMIDTKE /SCH 68/ und SEWARD /SEW 84/ als Elektronenanregung des Zentralions aus dem Grundzustand  $5d^{10}6s^2(^1S)^*$  nach  $5d^{10}6s6p(^3P)^*$  interpretiert. Welche Anregungen für die intensiven kurzwelligen Banden verantwortlich sind, ist nicht geklärt. FROMHERZ und LIH /FRO 31/ sprachen von "verstimmten" Chloridbanden. Eine ähnliche Interpretation schlug SEWARD /SEW 84/ vor, der einen Ligand-Metall-Charge-Transfer vom komplexgebundenen Chlorid auf das Zentralatom für möglich hielt. Hierfür sprachen auch die mit der wachsenden Chloratomzahl je Komplex ansteigenden Bandenhöhen.

### 5.2 UV-Spektren von Bleispezies in sulfathaltigen Lösungen

## Frühere Arbeiten zur Sulfatokomplexbildung

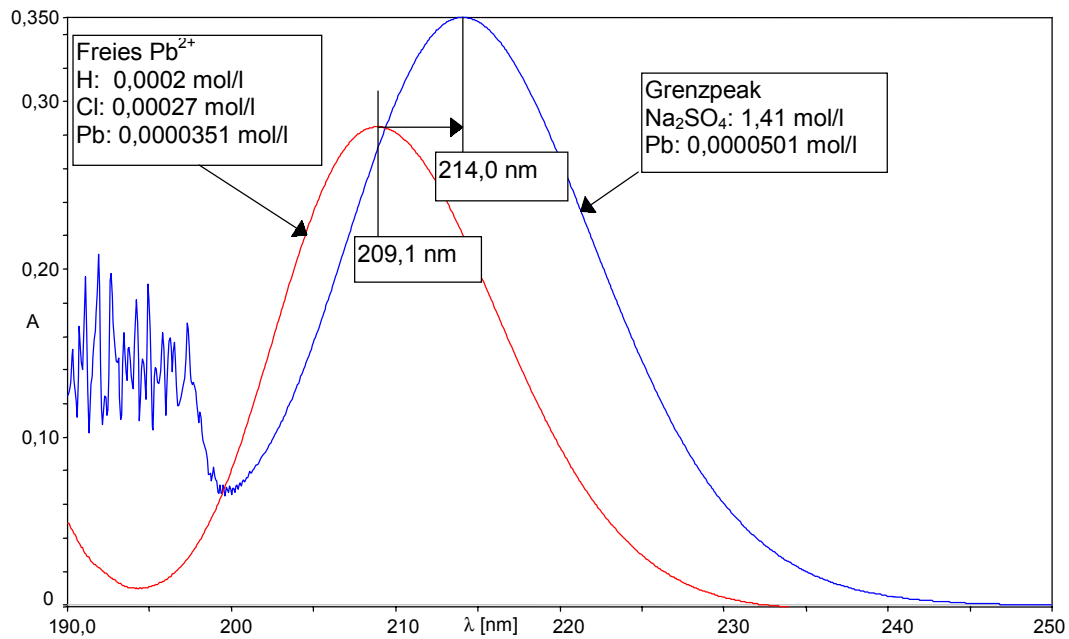
Bleisulfatkomplexe wurden in der Vergangenheit ungleich weniger untersucht als Bleichlorokomplexe. GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ schlossen aus Leitfähigkeitsmessungen und potentiometrischen Untersuchungen auf die Existenz eines Blei-monosulfatkomplexes  $[\text{PbSO}_4]^0$ . Einen Disulfatokomplex  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  postulierten VAN'T RIED und KOLTHOFF /VAN 60/ aufgrund von Löslichkeitsmessungen. Weitere Arbeiten zu dieser Frage liegen von PAIGE et al. /PAI 92/, sowie OLDHAM /OLD 62/ vor.

## Spektrum des Sulfations

Im UV-Spektrum traten oberhalb 188 nm keine absorptionsstarken Banden des Sulfations auf (vgl. LEY und ARENDS /LEY 32/). In konzentrierten Sulfatlösungen reichen aber Ausläufer von Vakuum-UV-Peaks wie beim Chlorid bis in die Absorptionsbereiche der Bleispezies hinein, so daß ein Teil des Meßspektrums nicht auswertbar ist. Bei den höchsten in dieser Arbeit verwendeten Sulfatkonzentrationen (1,4 mol/l) blieben die nicht auswertbaren Bereiche stets unterhalb einer Marke von 200 nm.

## Beobachtete Absorptionsbanden von Blei in sulfatischen Lösungen

In Abbildung 5.8 ist zu erkennen, daß sich die Veränderung der Sulfatkonzentration nur verhältnismäßig wenig auf Form und Lage der Absorptionskurve auswirkte. Selbst bei höchsten Sulfatgehalten (1,4 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) verschob sich das Absorptionsmaximum um gerade 5 nm von der Ausgangslage bei 209 nm ( $\text{Pb}^{2+}$ ) bis zu 214,0 nm. Die Absorptionskurve wurde dabei etwas flacher und an der Basis geringfügig breiter. Eine feinere Struktur der Kurve war auch in Ableitungsspektren erster und zweiter Ordnung nicht zu erkennen.



**Abbildung 5.8:** Spektren bleihaltiger Lösungen bei 0 und 1,4 mol/l Sulfatgehalt

### Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums vom Sulfatgehalt

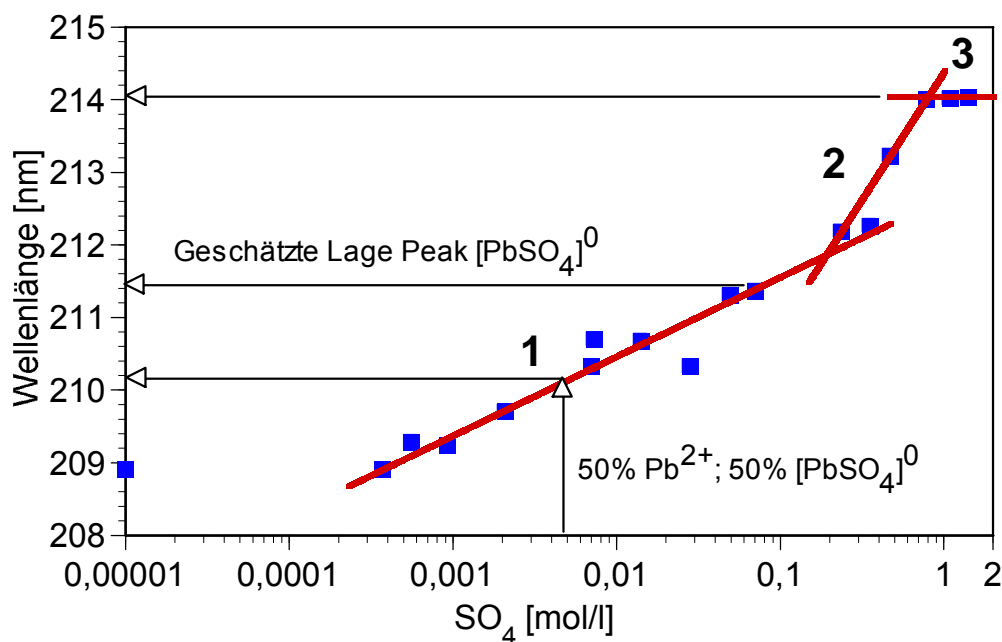
Eine Auftragung der Absorptionsmaxima über die Sulfatkonzentrationen ergab den in Abbildung 5.9 dargestellten Verlauf. Die Meßpunkte ließen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Konzentrationsbereich zwischen 0,0004 mol/l und 0,4 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : lineare Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximums von 209 bis 212 nm
2. Bereich zwischen 0,3 und 0,8 mol/l: Verstärkter Anstieg von 212 auf 214 nm. Ob Linearität wie in der vorhergehenden Gruppe vorliegt, ließ sich wegen der geringen Zahl der Meßpunkte nicht entscheiden.
3. Zwischen 0,8 und 1,4 mol/l änderte sich die Lage des Absorptionsmaximums nicht mehr und verblieb bei 214,0 nm.

Wie war diese Kurve zu interpretieren? Die Verschiebung des Absorptionsmaximums bereits bei sehr geringen Sulfatkonzentrationen wies auf eine frühe Bindungsbildung zwischen Sulfat und Blei hin. Legte man die Komplexbildungskonstante für  $[\text{PbSO}_4]^0$  von GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ zugrunde, so träten bei einer Sulfatkonzentration von 0,005 mol/kg die beiden Spezies  $\text{Pb}^{2+}$  und  $[\text{PbSO}_4]^0$  in gleichen Anteilen auf.

Im UV-Spektrum einer Lösung mit 0,005 mol/l Sulfat war zugleich eine Verschiebung des Peakmaximums um etwa 1,2 nm zu bemerken. Unter der Annahme, daß die Absorptionsbande des Bleisulfatokomplexes eine ähnliche Form wie diejenige des freien Bleikations hat<sup>3</sup>, müßte das Absorptionsmaximum des  $[\text{PbSO}_4]^0$  etwa bei 211,4 nm zu erwarten sein. Die verglichen mit dem ersten Bleichlorokomplex viel kleinere Änderung des Absorptionsmaximums zeigte, daß die gegenseitige Orbitaldurchdringung der beteiligten Ionen nur schwach sein kann. Wahrscheinlich spielt der elektrostatische Anteil bei der Bildung des ersten Bleisulfatokomplexes eine wichtigere Rolle als beim Bleimonochlorokomplex.

Ob  $[\text{PbSO}_4]^0$  ein einfaches Ionenpaar, ein Anlagerungs- oder ein schwacher Durchdringungskomplex ist, ließ sich nicht entscheiden, war für die späteren Rechnungen aber unerheblich.



**Abbildung 5.9:** Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Sulfatzusatz

<sup>3</sup> Die Form der Absorptionskurve war praktisch unabhängig von der Sulfatkonzentration. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß auch die zugrundeliegenden Einzelbanden einander sehr ähnlich waren.

### Ein oder zwei Bleisulfatokomplexe?

Ab 0,8 mol/l Sulfat erreichte das Absorptionsmaximum einen konstanten Wert von 214,0 nm. Es ist anzunehmen, daß das Absorptionsspektrum bei diesen Konzentrationen dem Spektrum des sulfatreichsten Komplexes entspricht. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , wie zwei Überlegungen nahelegen:

1. Der Wert von 214 nm für das Maximum des Grenzspektrums lag deutlich über dem abgeschätzten Bandenmaximum des  $[\text{PbSO}_4]^0$  bei 211,4 nm
2. Die Bleisättigungskonzentration ist nicht, wie zu erwarten wäre, annähernd konstant, wie aus folgenden Berechnungen hervorgeht:

Geht man von der durch GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ bestimmten Komplexbildungskonstante für den ersten Komplex aus, so lägen ab 0,1 mol/kg Sulfatgehalt über 90% des Bleis als Monosulfatokomplex vor. Die Bleisättigungskonzentration entspräche dann in erster Näherung der Konzentration an  $[\text{PbSO}_4]^0$ :

$$m_{\text{Pb,tot}} \approx m_{[\text{PbSO}_4]^0} \quad [6]$$

Das Löslichkeitsgleichgewicht ist bestimmt durch die Löslichkeitskonstante  $K_{\text{sp}}$ :

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad [7]$$

Das Gleichgewicht für die Bildung des ersten Bleisulfatokomplexes hat eine ähnliche Form:

$$a_{[\text{PbSO}_4]^0} = \beta_1 a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad [8]$$

Ersetzt man nun die Aktivität des freien Bleikations in [ 7 ] durch den Ausdruck in [ 8 ], so folgt:

$$a_{[\text{PbSO}_4]^0} = K_{\text{sp}} \beta_1 \quad [9]$$



Zwischen neutralen Spezies und Ionen treten erheblich schwächere Wechselwirkungen auf als zwischen geladenen Teilchen. In Elektrolytlösungen sind daher die Aktivitätskoeffizienten von Neutralteilchen nur wenig von Eins verschieden. Man kann daher die Aktivität des Bleimonosulfatokomplexes näherungsweise durch seine Konzentration ersetzen:

$$a_{[PbSO_4]^0} = \gamma_{[PbSO_4]^0} m_{[PbSO_4]^0} \approx m_{[PbSO_4]^0} \quad [10]$$

Setzt man diesen Ausdruck unter Berücksichtigung von [ 6 ] in [ 9 ] ein, so zeigt sich, daß die Bleisättigungskonzentration  $m_{Pb, tot}$  gleich dem Produkt der Löslichkeitskonstanten und der Komplexbildungskonstante des Monosulfatokomplexes sein sollte.

$$m_{Pb, tot} \approx K_{sp} \beta_1 \quad [11]$$

Im Falle des Bleis würde sich, wenn nur der Monosulfatokomplex existierte, ab einer bestimmten Sulfatkonzentration eine weitgehend konstante Bleisättigungskonzentration einstellen, da [ 11 ] nur noch Konstanten enthält. Setzt man für  $\beta_1$  den Wert 531 von GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ und für  $\ln K_{sp}$  den Wert 18,06 ein (diese Arbeit, siehe Kapitel 7), so erhält man als Bleisättigungskonzentration in erster Näherung  $7,6 \cdot 10^{-6}$  mol/kg. Die experimentelle Löslichkeit betrug im System  $Na_2SO_4$ - $PbSO_4$ - $H_2O$  zwischen 0,005 und 0,15 mol/kg  $Na_2SO_4$  etwa  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mol/, ein etwa doppelt so hoher Wert.

Bei höheren Sulfatkonzentrationen sollte sich an dieser Konzentration nur noch wenig ändern. Stattdessen beobachtet man einen Anstieg der Bleisättigungskonzentration auf das Siebenfache. Für diesen Effekt müßte der Aktivitätskoeffizient des Monosulfatokomplexes auf ein Siebtel abfallen. Möglich wäre dies zwar, aber für ein Neutralteilchen eher ungewöhnlich. Es ist auch denkbar, daß die Komplexbildung wieder zurückgedrängt wird, und der Anteil an  $Pb^{2+}$  wieder steigt. Das wäre jedoch ein Widerspruch zur kontinuierlich ansteigenden Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Man muß zum Schluß kommen, daß es neben dem ersten Komplex noch mindestens eine weitere Bleispezies gibt, die in Gleichung [ 6 ] zum Gesamtleigehalt beiträgt.

Geht man davon aus, daß außerdem ein Disulfatokomplex existiert, so ergibt sich analog zur obigen Berechnung folgender Ausdruck:

$$m_{Pb,tot} \approx K_{sp} \beta_2 \frac{\gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{[Pb(SO_4)_2]^{2-}}} m_{SO_4^{2-}} \quad [12]$$

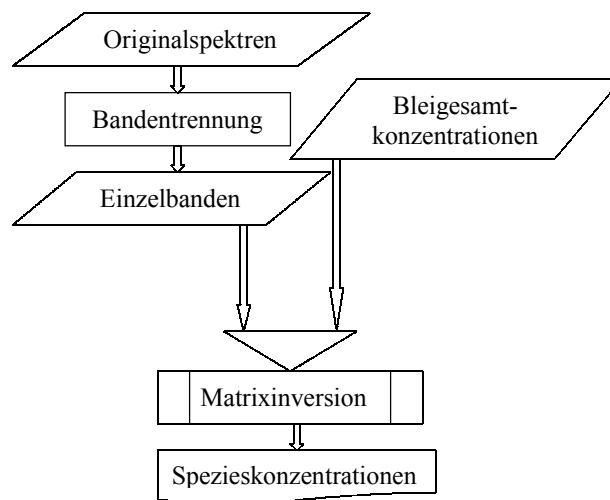
Er zeigt, daß die Bleisättigungskonzentration linear von der Sulfatkonzentration abhängig sein sollte, wenn sich das gegenseitige Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{(SO_4)_2^-}$  und  $\gamma_{[Pb(SO_4)_2]^{2-}}$  nicht wesentlich ändert. Genau so wurde es bei Natriumsulfatlösungen bei Konzentrationen über 0,1 mol/kg beobachtet (Abbildung 8.11, S. 85).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Bleilöslichkeitsmessungen und UV-spektroskopischen Untersuchungen in sulfatischen Systemen am besten interpretieren lassen, wenn man die Bildung von zwei Bleisulfatokomplexen  $[PbSO_4]^0$  und  $[Pb(SO_4)_2]^{2-}$  annimmt, die etwa bei 211,4 bzw. 214,0 nm absorbieren.

### 5.3 Einzelspezieskonzentrationen durch Bandentrennung

#### Vorgehensweise

Zur Feststellung der Konzentration der auftretenden Spezies ist zunächst eine Aufspaltung des beobachteten Spektrums in Einzelbanden notwendig. Wenn die Gesamtkonzentration des gelösten Bleis bekannt ist, läßt sich ein lineares Gleichungssystem auf der Grundlage der Einzelbandenhöhen aufstellen, aus dem sich nach einer Matrixoperation die Konzentration der Einzelspezies ergeben (Abbildung 5.10). Eine nähere Erläuterung der mathematischen Prozesse ist im Anhang 12 (S. 128) wiedergegeben.



**Abbildung 5.10:** Ablaufplan der Spezieskonzentrationsbestimmung

#### Bandentrennung in MULTISPALTER

Das für diese Arbeit entwickelte Programmodul MULTISPALTER versucht die beobachteten Gesamtspektren aus Einzelbanden mit Gauß-Profil aufzubauen.

$$A(\tilde{\nu}) = A_{\max} e^{-\frac{4 \ln 2}{\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^2} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^2} \quad [13]$$

$A(\tilde{\nu})$	Extinktion bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$
$A_{\max}$	Extinktion beim Bandenmaximum
$\tilde{\nu}_{1/2}$	Halbwertsbreite der Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\tilde{\nu}_0$	Lage des Bandenmaximums [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Testrechnungen ergaben, daß die Verwendung des Lorentz-Profiles nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen führte.

Die Parameter der Einzelbanden sind über eine nichtlineare Optimierung zugänglich. MULTISPALTER verwendet hierzu einen Newton-Raphson-Algorithmus. Als Startwerte wurden die im vorherigen Abschnitt geschätzten Werte für die Lage der Bandenmaxima und  $2000\text{ cm}^{-1}$  für die Halbwertsbreite verwendet. Startwerte für die Absorptionsmaxima  $A_{\text{max}}$  ergaben sich wie folgt:

1. Abschätzen der Bleispeziesverteilung mit Hilfe der Bildungskonstanten für die Bleichlorokomplexe aus der Veröffentlichung von SEWARD /SEW 84/.
2. Verwerfen der Banden von Spezies mit einem abgeschätzten Anteil von weniger als 0,1%
3. Anteil der Bleispezies am Gesamtblei ist Startwert für  $A_{\text{max}}$ .

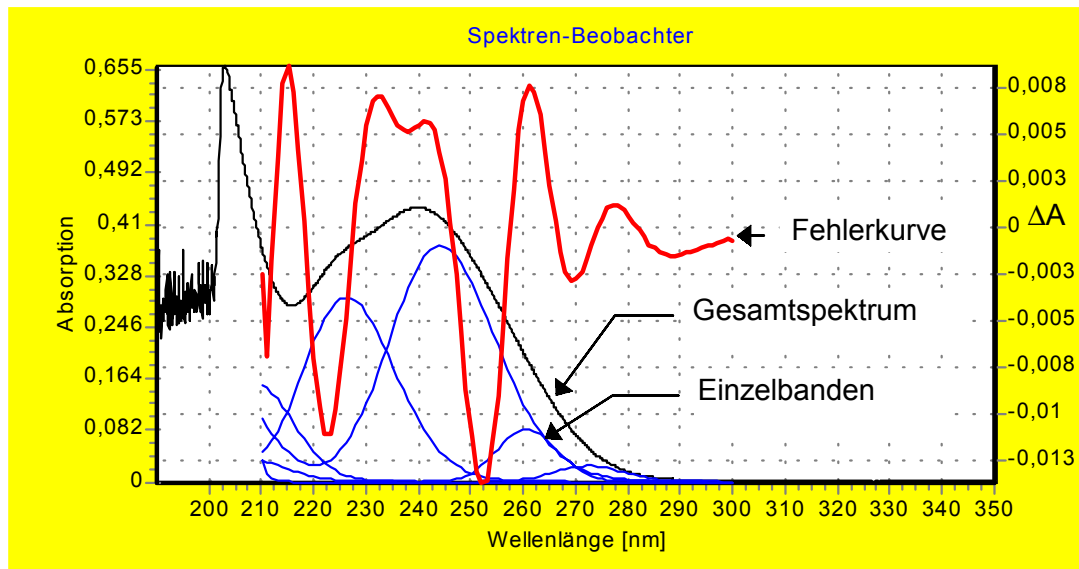
Vor der Optimierung lassen sich einige Hilfsgrößen festlegen:

- Grenzen des auszuwertenden Wellenlängenbereichs
- Anzahl der zu verwendenden Meßpunkte je nm-Intervall im Spektrum
- Anzahl und Lage der Einzelbanden, aus denen sich die einzelnen Spektren zusammensetzen sollen
- Festzusetzende oder zu optimierende Bandenparameter
- Definition von gekoppelten Banden. Wie bereits angemerkt, besteht das im UV sichtbare Spektrum der Bleichlorokomplexe aus je zwei Einzelbanden. Als gekoppelt gelten die kurzwelligen Banden mit Maxima unter 220 nm (außer  $\text{Pb}^{2+}$ ). Die Proportionalfaktoren  $f_{\text{kop}}$  drücken das Verhältnis zwischen den maximalen Höhen der langwelligen und der zugehörigen kurzwelligen Banden aus:

$$f_{\text{kop}} = \frac{\epsilon_{\text{kop,max}}}{\epsilon_{\text{max}}} = \frac{A_{\text{kop,max}}}{A_{\text{max}}}$$

[ 14 ]

Ein Beispiel einer Bandentrennung ist in Abbildung 5.12 zu sehen.



**Abbildung 5.12:** Bandentrennung eines Spektrums bei 0,5 mol/l NaCl

## 5.4 Berechnung von Form und Lage der Einzelbanden

### Nichtberücksichtigung der kurzwelligen Banden der Bleichlorokomplexe

Die kurzwelligeren Banden sind immer nur teilweise sichtbar, außerdem überlagern sie sich gegenseitig sehr stark. Vor der Optimierung wurden die kurzwelligen Anteile weitestmöglich ausgeschnitten. Für die Spektrenauswertung reichten die gut sichtbaren langwelligeren Banden vollkommen aus.

### Berechnete Bandenparameter

Auf der Grundlage von Lösungen mit kleinen Chloridkonzentrationen wurden zunächst die Lage, die Halbwertsbreite und der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\max}$  für die beiden ersten Bleispezies  $\text{Pb}^{2+}$  und  $[\text{PbCl}]^+$  bestimmt. Schritt für Schritt kamen Messungen mit jeweils höheren Chloridkonzentrationen hinzu. Sobald für die Spektrenanalyse weitere Einzelbanden notwendig waren, wurden die Bandengrößen auch für diese optimiert. Tabelle 5.1 zeigt die ermittelten Bandenparameter im Überblick. Die Banden der Chlorokomplexe wurden mit der Anzahl der gebundenen Chloratome schmaler, wobei die Peakhöhe etwa gleichblieb. Von den anderen Einzelpeaks unterschied sich die langwellige Bande des Tetrachlorokomplexes wesentlich, die viel schmaler aber dafür fast doppelt so hoch war.

**Tabelle 5.1:** Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden

Spezies	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{1/2}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\max}$ [l*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> ]
$\text{Pb}^{2+}$	209,1	1812	9010
$[\text{PbCl}]^+$	226,4	1996	9020
$[\text{PbCl}_2]^0$	244,9	1774	9160
$[\text{PbCl}_3]^-$	261,8	1476	9200
$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	272,3	1057	16000

Die Lagen der kurzwelligen Banden der Bleichlorokomplexe ließen sich nicht hinreichend sicher bestimmen, weil von ihnen stets nur ein Flankenteil beobachtbar ist. Die mit WOTAN berechneten Werte für  $\lambda_{\max}$  lagen zwischen 200 und 208 nm und stellten nur grobe Anhaltswerte dar. Die maximalen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  waren nur

grob abzuschätzen. Sie stiegen mit zunehmendem Komplexierungsgrad von etwa 6000 ( $[\text{PbCl}_2]^0$ ) bis auf etwa 10000 ( $[\text{PbCl}_3]^-$ ) bzw. 35000  $\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  an.

## Diskussion und Vergleich mit früheren Arbeiten

Die molaren Extinktionskoeffizienten der vier ersten Bleispezies sind fast gleich groß - in sehr guter Übereinstimmung mit BYRNE et al. /BYR 81/. VIERLING /VIE 71/ und SEWARD /SEW 84/ fanden einen höheren Wert für den Extinktionskoeffizienten des dritten Komplexes, aber einen niedrigeren für den vierten Komplex. Es fällt auf, daß beide Autoren ebenso stark abweichende Werte für die entsprechenden Lagen der Peakmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  erhalten haben (Tabelle 5.2). Diese Abweichungen traten wahrscheinlich auf, weil VIERLING und SEWARD nur Messungen bis zu einem Chloridgehalt von 4 mol/l einbezogen haben, während das Grenzspektrum (= Bande von  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ ) erst ab ca. 6 mol/l Chloridgehalt erkennbar ist.

**Tabelle 5.2:** Lage der Peakmaxima der Bleikomplexe im Literaturvergleich

	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ $\text{Pb}^{2+}$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ $[\text{PbCl}]^+$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ $[\text{PbCl}_2]^0$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ $[\text{PbCl}_3]^-$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ $[\text{PbCl}_4]^{2-}$
<b>Diese Arbeit</b>	<b>209,1</b>	<b>226,4</b>	<b>244,9</b>	<b>261,8</b>	<b>272,3</b>
FROMHERZ und LIH (1931)	208,5	226,5	~245	~260	272
HAIGHT und PETERSON (1965)	-	227	243	-	-
VIERLING (1971)	208,5	226	242	257	269
TSAI und COONEY (1976)	-	224	244	252	268
YURCHENKO et al. (1976)	205	227	242		
BYRNE et al. (1981)	~209	~226	~245	~260	-
SEWARD (1984)	209	226	243	256	269

## 5.5 Bleispeziesverteilung in chloridischen Lösungen

### Allgemeine Trends

Tabelle 12.3 ff. zeigen die berechneten Speziesverteilungen in Lösungen der Salze NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, und CaCl<sub>2</sub>. Leer gebliebene Einträge weisen darauf hin, daß die Konzentration der entsprechenden Spezies zu klein war, um noch sicher bestimmt werden zu können. Die Untersuchungen in den vier Systemen zeigten übereinstimmend, daß die Bildung von Chlorokomplexen ein wesentliches Merkmal der Chemie des zweiwertigen Bleis in stark chloridhaltigen Lösungen darstellt. Bereits bei einer Konzentration von 0,1 mol/kg Chlorid war die Hälfte des Bleis in Chlorokomplexen gebunden. Etwa bei 1 mol/kg Chlorid lag praktisch alles Blei als [PbCl]<sup>+</sup>, [PbCl<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, [PbCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> oder [PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> vor, wobei bereits hier die anionischen Spezies überwogen. Diese Aussage deckte sich mit Ergebnissen von PUČAR /PUC 57/, der bei Starkstromelektrolysen feststellte, daß ab einer Chloridkonzentration von 1 mol/l Blei zur Anode wanderte. Ab etwa 4 mol/kg Cl<sup>-</sup> war Blei fast nur noch in anionischen Spezies zu finden. Bei Chloridgehalten über 10 mol/kg, die nur in MgCl<sub>2</sub>- oder CaCl<sub>2</sub>-Lösungen erreicht werden, verblieb der Tetrachlorokomplex [PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> als einzige Spezies in wesentlichen Mengen.

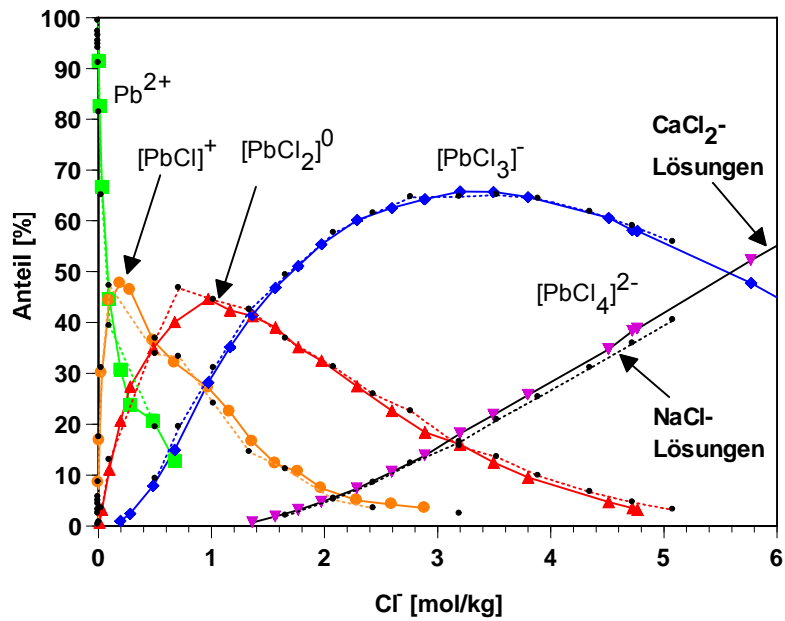
### Spezifischer Kationeneinfluß auf die Lage des Komplexeleichgewichtes

Beim Vergleich der Speziesverteilungen in den vier untersuchten Systemen zeigte sich, daß ab Chloridkonzentrationen um 0,3 mol/kg Unterschiede erkennbar wurden. Als Beispiel sind in Abbildung 5.13 die Komplexverteilungskurven für Blei in NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen aufgetragen. Die Abweichungen sind jedoch gering und betragen höchstens 10% bezogen auf die beobachteten Spezieskonzentrationen.

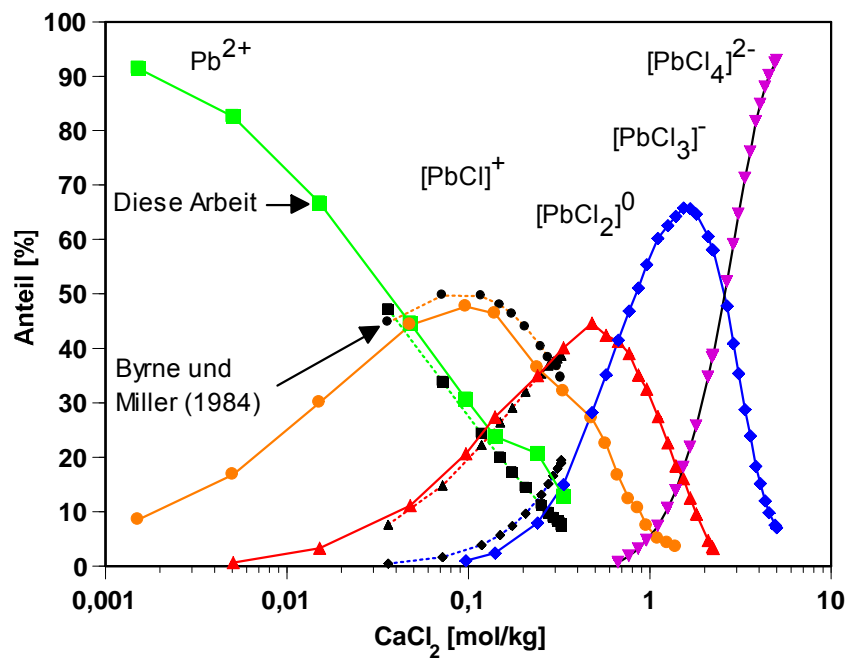
### Vergleich mit Arbeiten anderer Autoren

Nur BYRNE und MILLER /BYR 84/ gaben in ihrer Veröffentlichung Speziesverteilungsdaten an, die direkt mit den Meßwerten dieser Arbeit vergleichbar sind. Aus den von ihnen behandelten Systemen sind in Abbildung 5.14 die Komplexverteilungsdaten in Calciumchloridlösungen dargestellt. Trotz unterschiedlicher Auswertungsmethoden und wahrscheinlich abweichender Bandenparameter sind die Unterschiede bei den Speziesverteilungskurven gering. Die Differenzen betrugen nur einige Prozent.





**Abbildung 5.13:** Vergleich der Bleispeziesverteilung in NaCl- (Punktlinie)- und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen (durchgezogene Linien)



**Abbildung 5.14:** Bleispeziesverteilung in  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen: Vergleich mit den Ergebnissen von BYRNE und MILLER (1984, Punktlinien)

## 5.6 Bleispeziesverteilung in sulfatischen Lösungen

Die Einzelbanden der Bleispezies  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{PbSO}_4]^0$  und  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  lagen für eine sinnvolle Trennung zu nahe beieinander. Nahm man trotzdem eine Aufspaltung der Spektren vor, wurden wenig robuste Ergebnisse erhalten, deren Korrelation mit der Wirklichkeit nicht beweisbar war. Eine aufgrund von Löslichkeitsdaten berechnete Speziesverteilungskurve ist in Abbildung 8.5 (S. 78) zu sehen.

## 5.7 Speziesverteilung in Mischlösungen

### Untersuchte Lösungen

Zur Untersuchung der Speziesverteilungen in Chlorid/Sulfat-Mischsystemen wurden Messungen mit  $\text{NaCl}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen durchgeführt. Die untersuchten Lösungen gliederten sich in vier Gruppen: Lösungen mit Chloridgehalten von 0,1/ 0,4/ 0,9 und 2,5 mol/l und jeweils veränderlichem Sulfatgehalt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12.6 zusammengefaßt.

Nach der Aufspaltung der erhaltenen Spektren in Einzelbanden konnten die Konzentrationen für die auftretenden Bleispezies berechnet werden. Bei den Lösungen mit 0,1 und 0,4 mol/l Chlorid erschien es notwendig, die Bildung von Bleisulfatokomplexen zu berücksichtigen. Da die Banden der drei Bleispezies  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{PbSO}_4]^0$  und  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  für eine rechnerische Trennung zu nahe beieinander lagen, wurde die Bande des Bleimonosulfatokomplexes vernachlässigt und das gesamte sichtbare Signal dem Disulfatokomplex und dem freien Bleikation zugeschrieben. Bei den auftretenden hohen Sulfatkonzentrationen (0,5 bis 1,3 mol/l  $\text{SO}_4$ ) sollte gemäß den experimentellen Ergebnissen (siehe oben) der Anteil des Disulfatokomplexes deutlich größer sein als der des Monosulfatokomplexes. Wenn dieses Verfahren auch zu einem gewissen Fehler in den Konzentrationen von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  führen mußte, so erlaubt es doch eine Aussage über die zu erwartende Größenordnung der Bleikomplexbildung. In die spätere Parameterberechnung (siehe Kapitel 7) flossen diese Ergebnisse nicht ein.

### Lösungen mit 0,1 und 0,4 mol/l NaCl

Wie in Abbildung 5.14f. zu sehen ist, führte die Zugabe von Sulfat bei den Lösungen mit 0,1 und 0,4 mol/l Cl zu einer Verdrängung der Chlorokomplexe  $[\text{PbCl}]^+$  und

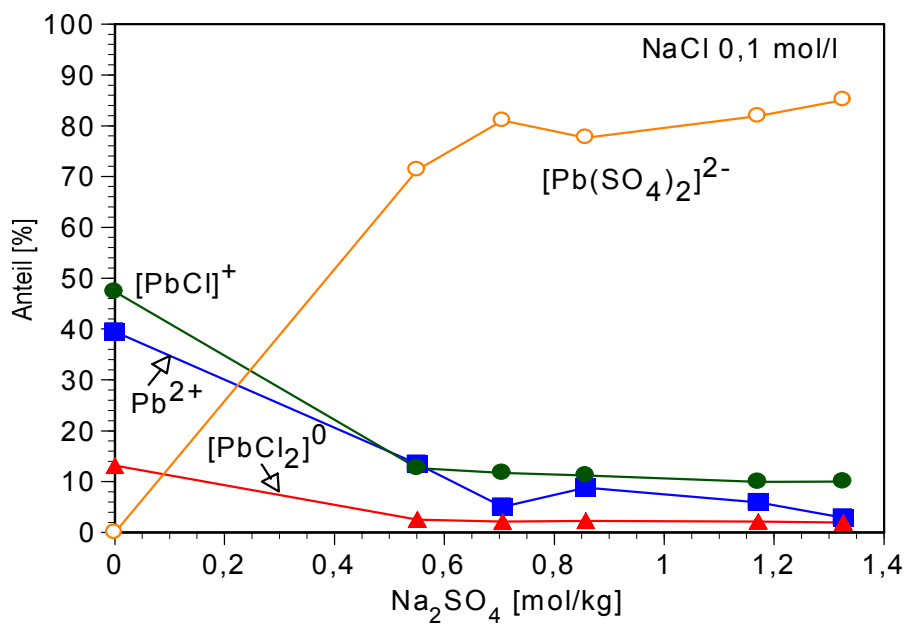
$[\text{PbCl}_2]^0$  zugunsten des Sulfatokomplexes  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ . Die Konzentration des neutralen Komplexes  $[\text{PbCl}_2]^0$  fiel dabei im Verhältnis stärker ab als jene der kationischen Spezies  $\text{Pb}^{2+}$  und  $[\text{PbCl}]^+$ . Es ist anzunehmen, daß die Aktivitätskoeffizienten der ionischen Komplexe bei Elektrolytzusatz stärker sinken als die des neutralen Komplexes, dessen Bildung hierdurch benachteiligt wird. Die Konzentration des freien Bleiions sank deutlich ab. Bei den höchsten eingesetzten Sulfatkonzentrationen war der Disulfatokomplex die dominierende Spezies.

### **Lösungen mit 0,9 und 2,5 mol/l NaCl**

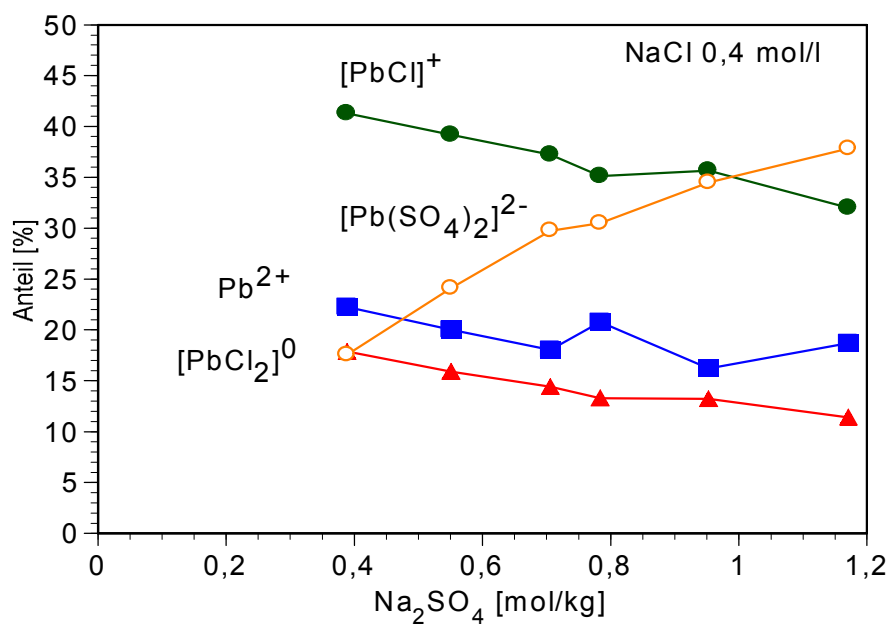
Bei den Lösungen mit 0,9 und 2,5 mol/l Chloridgehalt war keine Sulfatokomplexbildung mehr festzustellen. Einschränkend muß angemerkt werden, daß der für die Sulfatkomplexe spezifische Wellenlängenbereich um 208 bis 214 nm wegen der Ausläufer der kurzwelligen Absorptionsbanden der Chlorokomplexe nur schwer auswertbar war.

In Lösungen mit 0,9 mol/l Chlorid dominierten die Chlorokomplexe mit ein bis drei Chloratomen. Interessant ist, daß die Natriumsulfatzugabe offensichtlich die Bildung des kationischen Monochlorokomplexes begünstigte, während  $[\text{PbCl}_2]^0$  und  $[\text{PbCl}_3]^-$  gleichmäßig Anteile verloren (Abbildung 5.16).

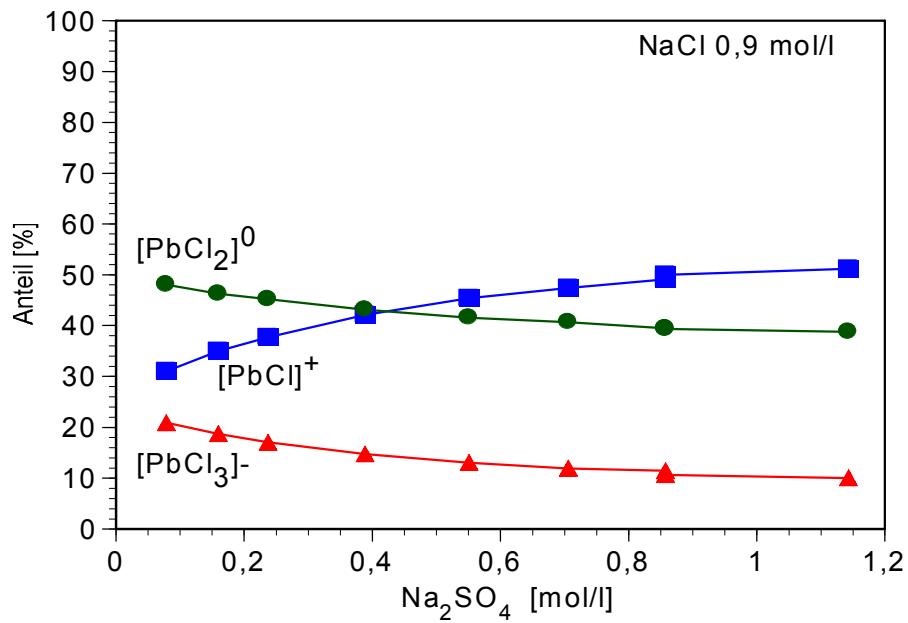
Bei einer Natriumchloridkonzentration von 2,5 mol/l war der Einfluß der Sulfatkonzentration nur noch gering. In Abbildung 5.17 erkennt man, daß die Anteile des Tetrachlorokomplexes etwa gleich blieben, während die Bleispezies  $[\text{PbCl}_3]^-$  leicht gegenüber dem neutralen  $[\text{PbCl}_2]^0$  verlor (absolut -6% zwischen 0 und 0,55 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).



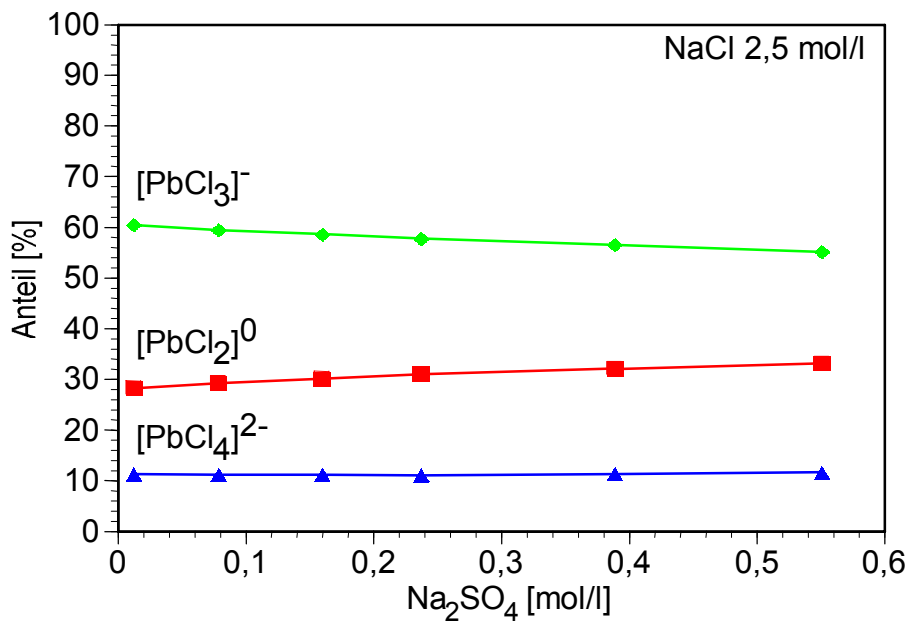
**Abbildung 5.14:** Bleispeziesverteilung in Lösungen mit 0,1 mol/l NaCl und Sulfatzusatz



**Abbildung 5.15:** Bleispeziesverteilung in Lösungen mit 0,4 mol/l NaCl und Sulfatzusatz



**Abbildung 5.16:** Bleispeziesverteilung in Lösungen mit 0,9 mol/l NaCl und Sulfatzusatz



**Abbildung 5.17:** Bleispeziesverteilung in Lösungen mit 2,5 mol/l NaCl und Sulfatzusatz

## 5.8 Gemischte Bleikomplexe mit Chlorid und Sulfat?

Aus den Spektren von Mischlösungen ließen sich auf den ersten Blick keinerlei Hinweise auf die Existenz von Mischkomplexen gewinnen, da sie vollständig auf die Banden der einfachen Chloro- und Sulfatokomplexe zurückführbar waren. Hiermit ist nicht ausgeschlossen, daß Mischkomplexe trotzdem existieren. Wie schon bei den Ausführungen zu den Bleisulfatokomplexen deutlich wurde, führte die Anlagerung von Sulfat an Blei zu einer verhältnismäßig schwachen Verschiebung des Absorptionsmaximums um nur etwa 2 nm. Es ist anzunehmen, daß sich die Absorptionskurven der zunächst hypothetischen Mischkomplexe  $[\text{PbClSO}_4]^-$  und  $[\text{PbCl}_2\text{SO}_4]^{2-}$  kaum von jenen der zugrundeliegenden Chlorokomplexe  $[\text{PbCl}]^+$  bzw.  $[\text{PbCl}_2]^0$  unterscheiden. Sollten sich diese Mischkomplexe bei Sulfatzugabe bilden, würde man einen Konzentrationsanstieg der bei fast gleicher Wellenlänge absorbierenden Chlorokomplexe  $[\text{PbCl}]^+$  und  $[\text{PbCl}_2]^0$  wahrnehmen.

Bei genauerem Hinsehen auf die Analysenergebnisse in Tabelle 12.6 ist nun genau dieser Effekt feststellbar. Am deutlichsten fiel er bei den beiden Meßreihen mit 0,9 und 2,5 mol/l Natriumchlorid aus, bei denen ein Sulfatzusatz die Signale für eben jene beiden Chlorokomplexe  $[\text{PbCl}]^+$  und  $[\text{PbCl}_2]^0$  anstiegen ließ (Abbildung 5.16f.). Doch schon bei 0,4 mol/l Natriumchloridgehalt fiel der berechnete Anteil des Monochlorokomplexes zwischen der niedrigsten und der höchsten Sulfatkonzentration nur um 15% (relativ), während  $[\text{PbCl}_2]^0$  um 26% und  $[\text{PbCl}_3]^-$  gar um über 60% absanken. Natürlich könnten sich die Konzentrationen der Bleichlorokomplexe wirklich in der dargestellten Weise verändert haben, aber es gibt keine befriedigende Erklärung, warum ein Natriumsulfatzusatz sich derart unterschiedlich auf die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Chlorokomplexe auswirken sollte.

Letztendlich ist festzustellen, daß es zwar Indizien für die Bildung von gemischten Bleikomplexen gibt, aber keine stichhaltigen Beweise. Eine Quantifizierung ließ das vorliegende Datenmaterial nicht zu.

## 5.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Aufklärung der Komplexbildung des Bleis mit Chlorid und Sulfat wurden UV-spektroskopische Untersuchungen an sauren chloridischen und sulfatischen bleihaltigen Lösungen durchgeführt. Nur im Falle der chloridischen Lösungen ließen sich die Versuchsergebnisse hinsichtlich der Anzahl, Zusammensetzung und Konzentration der auftretenden Komplexe eindeutig interpretieren. Es treten insgesamt vier Bleichlorokomplexe mit einem bis vier Chloridionen je Bleiatom auf. Die Konzentration der vier Spezies ließ sich durch rechnerische Bandentrennung ermitteln. In hochsalinaren Lösungen mit mehr als 4 mol/kg Chlorid trat Blei im wesentlichen (>90%) in Form der beiden Chlorokomplexe  $[\text{PbCl}_3]^-$  und  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  auf. Es gab einen meßbaren Einfluß der Kationen Mg, Na, K und Ca auf die Komplexbildung, der zu Unterschieden in der Speziesverteilung von bis zu 10% führen kann (bezogen auf die absolute Konzentration einzelner Spezies).

Bei der Komplexbildung mit Sulfat ließ die UV-Spektroskopie nur die qualitative Aussage zu, daß in sulfatischen Lösungen zwei Bleisulfatkomplexe existieren: Zum einen ein Monosulfatkomplex  $[\text{PbSO}_4]^0$ , der sich bereits bei sehr kleinen Sulfatgehalten bildet und schon bei 0,004 mol/kg  $\text{SO}_4$  50% Anteil am Gesamtblei aufweist; zum anderen ein Disulfatkomplex  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , der bei Sulfatgehalten über 0,4 mol/kg dominiert.

Es wurden auch Mischlösungen mit Chlorid und Sulfat untersucht, um festzustellen, ob es zur Ausbildung von Mischkomplexen des Typs  $[\text{PbCl}_x(\text{SO}_4)_y]^{2-x-2y}$  kam. Die erhaltenen Spektren ließen sich vollständig auf die Einzelbanden der Chlorokomplexe zurückführen. Die daraus berechneten Speziesverteilungen zeigten aber charakteristische Tendenzen, wie sie bei der Bildung von Mischkomplexen zu erwarten wären. Ein stichhaltiger Beweis für die Existenz von Mischkomplexen ließ sich daraus aber nicht ableiten.

## 6 Thermodynamik von Elektrolytlösungen

### 6.1 Vorgeschlagene Modelle zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen

Zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten und Wasseraktivitäten in Lösungen hoher Ionenstärken ( $>1$  mol/kg) hat sich das Elektrolytmodell von PITZER und Mitarbeitern /PIT 73a/ /PIT 73b/ als wertvolles Instrument erwiesen. HARVIE und WEARE /HAR 80/ konnten zeigen, daß im ozeanischen System mit dem Pitzer-Modell erheblich wirklichkeitsnähere Gleichgewichtssimulationen möglich sind als mit den bis dato meistverwendeten Ionenpaarmodellen (siehe TRUESDELL und JONES /TRU 74/; PLUMMER et al. /PLU 76/; KHARAKA und BARNES, /KHA 73/). Ein weiterer, erst vor kurzem vorgestellter erfolgversprechender Ansatz von KUZNETSOVA /KUZ 93/ ist ebenfalls auf hochsalinare Lösungen anwendbar /PRO 94/. Für das ozeanische System liegt aber noch kein geschlossener Parametersatz vor, weshalb auf eine Prüfung dieses Modells zunächst verzichtet werden mußte. Die folgenden Seiten zeigen die zentralen Punkte des Modells von PITZER. Eine ausführlichere Darstellung ist bei PITZER /PIT 93/ zu finden.

### 6.2 Das Elektrolytmodell von Pitzer: Ausgangsgleichungen

Der Aktivitätskoeffizient eines Ions beschreibt die thermodynamische Abweichung vom idealen Zustand einer ideal verdünnten Lösung. In realen Lösungen treten Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen auf, die zu einer Änderung ihrer freien Enthalpie führen. Gegenüber dem Standardzustand  $G_i^\circ$  ist sie um eine freie Exzeß-Enthalpie  $\Delta^E G_i$  verschoben. Für das Gesamtsystem, das alle Bestandteile der Lösung einschließt, läßt sich ebenso eine freie Exzeßenthalpie definieren. Sie wird verursacht durch die Summe aller Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen. PITZER faßte diese Wechselwirkungen in einem halbempirischen Ausdruck zusammen. Er enthält die unspezifischen elektrostatischen (Coulomb-) Wechselwirkungen (erster Term), sowie Summen aller spezifischen Wechselwirkungen zwischen zwei (zweiter Term) oder drei gelösten Teilchen (dritter Term):

$$\frac{G^E}{RT} = w_W f(I) + \frac{1}{w_W} \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) n_i n_j + \frac{1}{w_W^2} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} n_i n_j n_k \quad [15]$$

$w_W$

Molzahl Wasser



$f(I)$	Debye-Hückel-Ausdruck für elektrostatische Wechselwirkungen
$\lambda_{i,j}(I)$	Ionenstärken abhängiger Parameter für die spezifischen Wechselwirkungen zwischen zwei gelösten Teilchen
$\mu_{i,j,k}$	Parameter für die spezifischen Wechselwirkungen zwischen drei gelösten Teilchen
$n_i$	Molzahl des gelösten Teilchens i
T	Temperatur (in K)
R	Gaskonstante

Die aufgeführten Wechselwirkungsparameter  $\lambda_{i,j}$  und  $\mu_{i,j,k}$  sind wegen der gleichzeitigen Anwesenheit immer mindestens zweier Ionenarten nicht getrennt bestimmbar. Sie müssen daher durch kombinierende Ausdrücke ersetzt werden. Außerdem ist die Ionenstärkenabhängigkeit durch geeignete Formeln zu berücksichtigen (näheres hierzu bei PITZER /PIT 73a/).

### 6.3 Ausdruck für Ionenaktivitätskoeffizienten und die Wasseraktivität

Durch Ableitung der Formel [ 15 ] nach den Molzahlen  $n_j$  der gelösten Teilchen erhält man einen Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten (hier eines Kations M), der nach der eben erwähnten Umformung der Wechselwirkungskoeffizienten die Form von Formel [ 16 ] annimmt. Sie enthält im letzten Term eine Erweiterung der ursprünglichen Pitzer-Gleichung für die Wechselwirkungen zwischen Ionen (Anionen a, Kationen c) und Neutralteilchen n von HARVIE et al. /HAR 84/.

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + 2 \sum_a m_a B_{Ma} + \sum_a m_a ZC_{Ma} + 2 \sum_c m_c \Phi_{Mc} + \sum_c \sum_a m_c m_a \Psi_{Mca} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{Mn} \quad [ 16 ]$$

Es ist zu beachten, daß die mit Gleichung [ 16 ] berechneten Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten keinen physikalischen Sinn haben, sondern nur Kombinationen mehrerer solcher Größen (als mittlere Aktivitätskoeffizienten).

### 6.4 Ausdruck für die Wasseraktivität und den osmotischen Koeffizienten

In ähnlicher Weise gelangt man durch Ableitung der Formel [ 15 ] nach der Molzahl des Wassers zu einem Ausdruck für die Wasseraktivität:

$$\ln a_w = -M_w \sum_i m_i - 2 M_w \left( \begin{aligned} & If^\phi + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'}^\phi + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}^\phi \\ & + \sum_c \sum_{c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \Psi_{cc'a} + \sum_c \sum_a \sum_{a'} m_c m_a m_{a'} \Psi_{caa'} \\ & + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \end{aligned} \right) \quad [17]$$

Hiermit hängt der Ausdruck für den osmotischen Koeffizienten zusammen:

$$\phi - 1 = \frac{2}{\sum_i m_i} \left( \begin{aligned} & If^\phi + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'}^\phi + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}^\phi \\ & + \sum_c \sum_{c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \Psi_{cc'a} + \sum_c \sum_a \sum_{a'} m_c m_a m_{a'} \Psi_{caa'} \\ & + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \end{aligned} \right) \quad [18]$$

Die Formeln [ 16 ] bis [ 18 ] enthalten neben Debye-Hückel-Termen ( $f$  und  $F$ ) eine Reihe empirischer Ausdrücke mit spezifischen Wechselwirkungsparametern ( $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $C$ ,  $\theta$ ,  $\Psi$ ), die vor dem Gebrauch der Formeln durch geeignete Messungen bestimmt werden müssen. Die Terme  $F$  und  $f$  enthalten Ausdrücke mit erweiterten Debye-Hückel-Formeln:

$$F = -A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{ac} \Phi'_{aa'} \quad [19]$$

$$f^\phi = -A_\phi \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} \quad [20]$$

Bei 298 K gilt für die beiden Debye-Hückel-Parameter  $A$  und  $b$ :

$$A_\phi = 0,392 \frac{kg^{1/2}}{mol^{1/2}} \quad [21]$$

$$b = 1,2 \frac{kg^{1/2}}{mol^{1/2}} \quad [22]$$

Die Terme mit B und C bezeichnen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen. Sie werden durch folgende empirische Ausdrücke definiert:

$$B_{ca}^{\phi} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} e^{(\alpha_1 \sqrt{I})} + \beta_{ca}^{(2)} e^{(\alpha_2 \sqrt{I})} \quad [23]$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad [24]$$

$$B'_{ca} = \beta_{ca}^{(1)} \frac{g'(\alpha_1 \sqrt{I})}{I} + \beta_{ca}^{(2)} \frac{g'(\alpha_2 \sqrt{I})}{I} \quad [25]$$

Die  $g$ -Funktionen drücken die Abhängigkeit der B-Terme von der Ionenstärke aus. Sie haben folgende Form:

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x)e^{-x}] \quad [26]$$

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \left[ 1 - \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right] \quad [27]$$

Wechselwirkungen zwischen drei verschiedenen Teilchen (zwei Kationen/ ein Anion oder ein Kation/ zwei Anionen) werden durch den  $\Psi$ -Term berücksichtigt. Wechselwirkungen zwischen gleichsinnig geladenen Ionen (Anion 1/ Anion 2 oder Kation 1/ Kation 2) werden durch  $\Phi$ -Terme berücksichtigt. Sie haben, je nach dem in welcher Formel sie auftreten, eine leicht unterschiedliche Form:

$$\Phi_{cc'}^{\phi} = \theta_{cc'} + {}^E\theta_{cc'} + I {}^E\theta'_{cc'} \quad [28]$$

$$\Phi_{cc'} = \theta_{cc'} + {}^E\theta_{cc'} \quad [29]$$

$$\Phi'_{cc'} = {}^E\theta'_{cc'} \quad [30]$$

Die Ausdrücke  ${}^E\theta$  werden als höhere elektrostatische Terme bezeichnet. Sie sind Funktionen der Ionenstärke und der Ladungszahl der beteiligten Ionen und haben folgende Form:

$${}^E\theta_{cc'} = \frac{z_c z_{c'}}{4I} \left[ J0(x_{cc'}) - \frac{1}{2} J0(x_{cc}) - \frac{1}{2} J0(x_{c'c'}) \right] \quad [31]$$

$${}^E\theta'_{cc'} = \frac{z_c z_{c'}}{8I^2} \left[ J1(x_{cc'}) - \frac{1}{2} J1(x_{cc}) - \frac{1}{2} J1(x_{c'c'}) \right] - \frac{{}^E\theta_{cc'}}{I} \quad [32]$$

$$J0(x) = \frac{x}{4} - 1 + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left( 1 - e^{-\frac{x}{y} e^{-y}} \right) y^2 dy \quad [33]$$

$$J1(x) = \frac{x}{4} + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left[ 1 - \left( 1 + \frac{x}{y} e^y \right) e^{-\frac{x}{y} e^{-y}} \right] y^2 dy \quad [34]$$

$$x_{cc'} = 6z_c z_{c'} A_\phi \sqrt{I} \quad [35]$$

Z ist eine Summe der Produkte von Ladungszahl und Molalität aller Teilchen:

$$Z = \sum_i |z_i| m_i \quad [36]$$

Ein weiterer in den Formeln verwendeter Ausdruck ist die Ionenstärke  $I$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

## 6.5 Ausdruck für Aktivitätskoeffizienten von Neutralteilchen

Für Neutralteilchen gilt ein stark vereinfachter Gleichungstyp, da die ladungsabhängigen Wechselwirkungen entfallen:

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} \quad [37]$$

Nicht alle relevanten  $\lambda$ -Koeffizienten sind unabhängig voneinander ermittelbar, weil in einer ladungsneutralen Elektrolytlösung immer mindestens zwei Ionenarten vorliegen. Man setzt daher immer ein  $\lambda$  auf Null, üblicherweise jenes für die Wechselwirkung zwischen Neutralteilchen (hier  $[\text{PbCl}_2]^0$ ) und  $\text{H}^+$  /HAR 84/. In dieser Arbeit wurden aber keine Messungen in stark sauren Lösungen durchgeführt. Es erschien sinnvoller,  $\lambda_{ij}$  für die Wechselwirkungen zwischen  $[\text{PbCl}_2]^0$  und dem stets vorhandenen Chlorid auszuwählen.

## 7 Bestimmung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten und Komplexbildungskonstanten für Blei

### 7.1 Zwei Herangehensweisen, zwei Parametersätze: Blei als freies Kation oder als Gemisch mehrerer Bleispezies

Zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Bleis in wässrigen Elektrolytlösungen kann man von zwei unterschiedlichen Ansätzen ausgehen. Bei der einfacheren Sichtweise wird die experimentell nachgewiesene Komplexbildung mit Chlorid und Sulfat vernachlässigt und - rein formal - als starke Wechselwirkung des freien Bleikations  $\text{Pb}^{2+}$  mit  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  interpretiert. Diesen Weg geht der komplexfreie Parametersatz „PB0“. Der chemisch zweifelsfrei richtigere Ansatz berücksichtigt die zusätzlichen Bleispezies explizit über Komplexbildungsgleichgewichte, die über Komplexbildungskonstanten  $k_n$  oder  $\beta_n$  definiert werden:

$$k_n = \frac{a_{[\text{ML}_n]}}{a_{[\text{ML}_{n-1}]} a_L} \text{ für die schrittweise Reaktion } [\text{ML}_{n-1}] + \text{L} \rightleftharpoons [\text{ML}_n] \quad [38]$$

$$\beta_n = \frac{a_{[\text{ML}_n]}}{a_M a_L^n} \text{ für die Gesamtreaktion } \text{M} + n \text{ L} \rightleftharpoons [\text{ML}_n] \quad [39]$$

M Metall  
L Ligand  
n Stöchiometrischer Koeffizient

Außerdem sind spezifische Wechselwirkungen der Komplexspezies mit anderen gelösten Teilchen vorgesehen. Das führt - zwangsläufig - zu einer größeren Anzahl an zu bestimmenden Parametern, die im Parametersatz „PBX“ zusammengefaßt sind.

### 7.2 Über die grundsätzliche Schwierigkeit, Komplexbildungskonstanten bei hohen Ionenstärken zu messen

In der Literatur liegen zahlreiche Werte für Bleikomplexbildungskonstanten vor. Eine repräsentative Auswahl von Werten, die sich auf eine Ionenstärke Null beziehen, zeigt Tabelle 7.5. Obwohl es sich bei allen Angaben um "Konstanten" handelt, schwankt ihr Wert von Arbeit zu Arbeit erheblich. Bei den Autoren ist im allgemeinen keine tiefergehende Auseinandersetzung zu diesem Phänomen zu finden. Bevor aber mit dieser

Arbeit eine weitere Parameterzeile zu der bereits langen Liste hinzugefügt wird, sollen an dieser Stelle einige grundsätzliche Überlegungen über die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten folgen.

Komplexbildungskonstanten sind über Messungen nicht direkt zugänglich. Sie lassen sich nur bei Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten aller an der Komplexbildung mitwirkenden Teilchen ableiten. Während die mittleren Aktivitäten der Edukte, z.B.  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  häufig potentiometrisch oder über Phasengleichgewichte meßbar sind und über spektroskopische Messungen Aussagen über die Speziesverteilung gewonnen werden können, bleiben die Aktivitäten der gebildeten Komplexe im allgemeinen unzugänglich. Nur im Falle kleiner Ionenstärken, in denen erweiterte parameterfreie Debye-Hückel-Ansätze gültig sind ( $I < 0,1 \text{ mol/kg}$ ), kann man über verlässliche Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten von Edukten und Produkten sowie von Massenbilanzgleichungen auf die Aktivitäten der Komplexe schließen. Nur dann ist auch eine problemlose Berechnung von Komplexbildungskonstanten möglich.

Alle für hohe Ionenstärken vorgeschlagenen Verfahren beruhen auf Modellen, die nicht prüfbare Annahmen für die Aktivitätskoeffizienten der Komplexe enthalten. Im einfachsten Fall wird davon ausgegangen, daß erweiterte Debye-Hückel-Ansätze auch bei hohen Konzentrationen anwendbar sind (was sie nachgewiesenermaßen nicht sind!). Andere Ansätze, z.B. von PITZER, führen spezifische Parameter ein, die nur gleichzeitig mit den Komplexbildungskonstanten bestimmt werden können.

Hinzu kommen noch Annahmen zur Konzentration der gebildeten Komplexe. Bei hohen Ionenstärken ist es i.a. unmöglich, von Löslichkeits-, Potential- oder Dampfdruckmessungen eindeutig auf die Konzentration mehrerer Spezies zu schließen. Auf der anderen Seite gestatten spektroskopische Messungen keine Aussage über die Aktivität einzelner Teilchen. Auf eine der beiden Methodengruppen allein zu bauen führt in jedem Fall zu willkürlichen Ergebnissen.

Hieraus lassen sich zwei wesentliche Schlüsse ziehen:

1. Grundlage für Parametersätze, die sowohl die Speziesverteilung als auch die Aktivität der Edukte richtig voraussagen, ist eine kombinierte Auswertung von Aktivitäts- und Speziesverteilungsdaten
2. Bildungskonstanten für Komplexe, die sich erst bei hohen Ionenstärken bilden, sind grundsätzlich nicht genau bestimmbar. Man erhält stets modellabhängige Werte, die sich mit auf anderem Wege erhaltenen Ergebnissen nicht vergleichen lassen.

### **7.3 WOTAN: ein neuentwickeltes Computerprogramm zur gleichzeitigen Berechnung von Pitzer-Koeffizienten und Komplexbildungskonstanten**

#### **Übersicht**

Zur Auswertung von Meßdaten und zur Berechnung thermodynamischer Modellparameter wurde für diese Arbeit das Computer-Programm WOTAN mit BORLAND DELPHI für Windows95/NT entwickelt. Seine Aufgabe ist die gleichzeitige Berechnung von Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten für Metallkomplexe. Es verwendet dazu Metallsättigungskonzentrationen aus Löslichkeitsversuchen sowie Speziesverteilungen aus UV-Messungen. Beide Informationen liest das Programm aus externen Dateien ein. WOTAN berechnet die gesuchten Parameter im Zuge einer nichtlinearen Optimierung. Davon ausgehend kann das Programm Speziesverteilungsdiagramme, Löslichkeitskurven und Sättigungsgrade erstellen.

#### **Schritte bei der Arbeit mit WOTAN**

Die Arbeit mit WOTAN beginnt mit der Festlegung einer Spezieskompositionsdatei. Hier werden diejenigen Spezies eingetragen, die in den betrachteten Lösungen auftreten können. Es werden zwei Speziesarten unterschieden:

1. Kernspezies (Komplexe und das den Komplexen zugrundeliegende Zentralion)
2. weitere Spezies, die in den Lösungen auftreten können.



Die Datei enthält außerdem Schätzwerte für die Komplexbildungskonstanten und die Löslichkeitskonstanten von Bodenkörpern.

Im nächsten Schritt ist ein Basis-Pitzerparametersatz zuzuordnen, der die Wechselwirkungskoeffizienten zwischen den nicht relevanten Spezies enthält. Als Standard ist der Parametersatz von HARVIE et al. /HAR 84/ für das System der ozeanischen Salze vorgegeben, der bei allen Parameterneubestimmungen als Grundlage diene. Für zinkhaltige Lösungen wurde auf den von HAGEMANN /HAG 95/ entwickelten Koeffizientensatz zurückgegriffen (siehe Tabelle 14.1 im Anhang, S. 149).

Über ein Menü lassen sich zwei Meßwertdateien auswählen, je eine mit Löslichkeitsdaten und eine mit Speziesverteilungsdaten. Voraussetzung ist, daß beide Dateien in einem besonders strukturierten ASCII-Textformat vorliegen. Auf der Benutzeroberfläche werden nun die vorhandenen Datensätze dargestellt. Der Benutzer kann durch einfaches Ankreuzen festlegen, welche Datensätze er bei den Parameteroptimierungen verwenden will.

In einem besonderen Fenster bereitet das Programm eine Übersicht vor, die für alle denkbaren Ionenwechselwirkungen die zugehörigen Pitzer-Koeffizienten angibt. Man kann diejenigen auswählen, die optimiert werden sollen. Es ist aber auch möglich, einzelnen Parameter feststehende Werte zuzuordnen.

### **Nichtlineare Optimierung der Parameter**

Die gleichzeitige Bestimmung von Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten ist nur über eine nichtlineare Optimierung möglich. In WOTAN ist für diesen Zweck ein Newton-Raphson-Algorithmus implementiert. Der Kern dieser Rechenvorschrift besteht in der Bildung von partiellen Ableitungen der Fehlerwerte nach den zu bestimmenden Parametern, hier der Ableitung von Bleisättigungskonzentrationen und der Bleispeziesverteilungsdaten nach den Pitzer-Koeffizienten und Komplexbildungskonstanten. Die Ableitungen werden in der sogenannten Jacobi-Matrix zusammengefaßt. Mit Hilfe der Fehlermatrix werden über Matrixoperationen Schubgrößen berechnet, die zu den aktuellen Parametern hinzuaddiert werden und zu einer geringeren Fehlerquadratsumme führen. Grundlage für Entwicklung der Algorithmen für die nichtlineare Optimierung war die Arbeit von GAMPP et al. /GAM 85/. Die dort veröffentlichten Rechenvorschriften waren jedoch nur für verdünnte Lösungen geeignet, in denen para-

meterfreie Debye-Hückel-Ansätze gültig sind. Zur gleichzeitigen Berechnung von Pitzer-Koeffizienten und Komplexbildungskonstanten mußten die Formeln erweitert oder völlig neu entwickelt werden. Eine eingehendere Beschreibung der zugrundeliegenden Algorithmen ist im Anhang (S.136ff.) zu finden.

## **Darstellung der Ergebnisse**

Für die Darstellung der Ergebnisse erstellt WOTAN einen eigenen Arbeitsbereich. Er enthält neben den berechneten Parameterwerten auch deren Signifikanzen und Standardabweichungen. Weiterhin werden alle verwendeten Datensätze mit den aktuell berechneten Fehlern angezeigt. Bei Löslichkeitsmessungen stellt WOTAN zusätzlich die berechneten und die gemessenen Sättigungskonzentrationen dar. Ein weiteres Fenster zeigt die gegenseitigen Parameterkorrelationen. Mit dem neu entwickelten Parametersatz können nun Speziesverteilungskurven als Funktion der Ligandenkonzentration sowie Löslichkeitskurven als Funktion eines Zweitsalzes berechnet werden.

## **7.4 Verwendete Meßdaten**

### **Meßdaten aus Untersuchungen der Löslichkeit und der Speziesverteilung**

Als Grundlage für die Berechnung der gesuchten Parameter dienten 310 UV-spektroskopisch bestimmte Bleispezieskonzentrationen aus 120 Einzelmessungen sowie 415 Löslichkeitsdaten aus der Literatur und aus dieser Arbeit. Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Literatur. Grundsätzlich wurden alle verfügbaren Daten bei der Optimierung verwendet. Ausreißer wurden vorher durch statistische Methoden ( $2\sigma$ -Kriterium) ermittelt und aus der Bestimmungsmenge entfernt. Die offensichtlich systematisch fehlbestimmten Löslichkeitswerte von KENDALL und SLOAN /KEN 25/ blieben unberücksichtigt.

### **Eingeschränkte Verwendung von Meßdaten aus $\text{MgCl}_2$ -, $\text{CaCl}_2$ -, und $\text{ZnCl}_2$ -haltigen Lösungen**

Löslichkeitsdaten aus dem System  $\text{PbCl}_2$ - $\text{CaCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  und höheren calciumchloridhaltigen Systemen wurden nur bis zu einem Gehalt von 4 mol/kg  $\text{CaCl}_2$  berücksichtigt. Die Parameter von HARVIE et al. /HAR 84/ lassen sich nur bis zu dieser Konzentration verläßlich anwenden, darüber hinaus beschreiben sie die thermodynamischen Verhältnis-

se zunehmend schlechter. Hohe Calciumchlorid-Konzentrationen stellen einen Spezialfall dar, der in der Natur nur sehr selten eintritt, weil in den meisten Fällen Sulfat vorkommt, das die Calciumkonzentration durch Bildung von Anhydrit oder Gips beschränkt.

**Tabelle 7.1:** Verwendete Löslichkeitsdaten früherer Autoren

Lösungssystem	Autoren
$\text{PbCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	HERZ und HELLEBRANDT /HER 23/ DEACON /DEA 27/ BRASHER und PARTON /BRA 35/ GROMOV /GRO 40a/ GARRETT et al. /GAR 42/ LEWIN et al. /LEW 53/ KATKOV und LEBEDEV /KAT 60/ VIERLING /VIE 72/ GRIGORJAN /GRI 76/ TAN et al. /TAN 87/ MGAIDI et al. /MGA 91/
$\text{PbCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$	BURRAGE /BUR 26/ ALLMAND und BURRAGE /ALL 33/ PARTON et al. /PAR 39/
$\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	NOYES /NOY 92/
$\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	NOYES /NOY 92/ HERZ und HELLEBRANDT /HER 23/ ČIŽIKOV und ŠACHOV /CIZ 36/
$\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	HUYBRECHTS und DELANGERON /HUY 30/ KOLTHOFF und ROSENBLUM /KOL 33/ KOLTHOFF et al. /KOL 42/ TANANAEV und MIZECKAJA /TAN 46/
$\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	TANANAEV und MIZECKAJA /TAN 46/
$\text{Pb,Na  SO}_4\text{,Cl-H}_2\text{O}$	GROMOV /GRO 40a/ ŽDANOV und JAKOVLEV /ZDA 58/ GRIGORJAN /GRI 76/
$\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	ČIŽIKOV und ŠACHOV /CIZ 36/

Beim komplexfreien Ansatz wurden Magnesiumchloridlösungen nur bis 5,0 mol/kg berücksichtigt. Mit einem komplexfreien Ansatz war es nicht möglich, einen Parametersatz zu entwickeln, der die Bleilöslichkeit über den gesamten Konzentrationsbereich zufriedenstellend beschrieb.

Die Einbeziehung von Meßdaten aus dem System  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  erwies sich als höchst problematisch. Auch hier gelang es nicht, mit einem komplexfreien Ansatz die Bleisättigung in Lösungen mit mehr als 2 mol/kg Zinkchlorid sinnvoll vorauszusagen. Auf die Einbeziehung von Meßdaten bei höheren Konzentrationen wurde daher verzichtet. Bei der Berechnung des komplexhaltigen Parametersatzes wurde ganz auf

Löslichkeitsdaten aus diesem System verzichtet, da hierfür keine Speziesverteilungsdaten vorlagen.

### **Behandlung der Literaturdaten aus dem quaternären System $\text{PbCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$**

Die bei den Autoren GROMOV /GRO 40a/, ŽDANOV und JAKOVLEV /ZDA 58/ sowie GRIGORJAN /GRI 76/ angegebenen Gleichgewichtsbodenkörper mußten aufgrund der hier vorgestellten Löslichkeitsversuche zum Teil in Frage gestellt werden. Die Bodenkörper wurden aufgrund der berechneten Phasengebiete neu zugeordnet (vgl. Abbildung 8.17).

### **Eingeschränkte Verwendung von Meßdaten aus höheren Systemen**

Für die Parameterbestimmungen wurden die in Tabelle 7.2 aufgeführten Löslichkeitsdaten verwendet. Als problematisch erwies sich die Einbeziehung von Löslichkeitsdaten mit Bleisättigungskonzentrationen unter  $10^{-5}$  mol/kg, die sich rechnerisch nur mit häufig großen Abweichungen nachvollziehen ließen. Es ist nicht auszuschließen, daß die experimentellen Werte teilweise zu hoch lagen, weil nahe an der Bestimmungsgrenze gemessen wurde (z.B. Testlösungen mit den Labornummern. 17251, 17258, 17263, 17726). Solche Meßwerte wurden nicht zur Parameteroptimierung herangezogen.

## **7.5 Festlegung der auftretenden Spezies und Schätzwerte für die Komplexbildungskonstanten**

Die chemischen Verhältnisse in Salzformationen lassen sich im wesentlichen auf das hexäre System der ozeanischen Salze zurückführen, das aus den Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  besteht. Andere Elemente und Ionen spielen nur eine untergeordnete Rolle und können zunächst vernachlässigt werden /HER 96/. Für Blei wurden die vier Chlorokomplexe  $[\text{PbCl}]^+$ ,  $[\text{PbCl}_2]^0$ ,  $[\text{PbCl}_3]^-$ ,  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  und zwei Sulfatkomplexe  $[\text{PbSO}_4]^0$ ,  $[\text{PbSO}_4]^{2-}$  eingesetzt.

## 7.6 Löslichkeitskonstanten für auftretende bleihaltige Bodenkörper

Mit den Ionen des ozeanischen Systems bildet Blei verschiedene feste Phasen, wobei Löslichkeitskonstanten nur für zwei Minerale in der Literatur zu finden waren ( $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbSO}_4$ ). Die Werte für  $\text{PbSO}_4$  (vgl. Übersicht in CLEVER und JOHNSTON /CLE 80/) hielten einer kritischen Überprüfung nicht stand, weil die frühzeitige Komplexbildung des Bleis mit Sulfat bislang nicht berücksichtigt worden war. Außer für  $\text{PbCl}_2$  wurden alle Löslichkeitskonstanten neu bestimmt. Tabelle 7.2 faßt die erhaltenen Werte und die Berechnungsmethoden zusammen.

**Tabelle 7.2:** Löslichkeitskonstanten relevanter bleihaltiger Festphasen

Festphase (Mineralname)	$\ln K_{sp}$	Quelle	Bestimmungsverfahren
$\text{PbCl}_2$ (Cotunnit)	-10,98	WAGMAN et al. /WAG 68/, CLEVER und JOHNSTON /CLE 80/ McTIGUE und VERITY /MCT 85/	Kritisch geprüfter Wert, der die Komplexbildung berücksichtigt
$2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$	-24,21 $\pm 0,07$	Diese Arbeit	Grundlage der Bestimmung des $\ln K$ -Wertes war die Arbeit von ALLMAND und BURRAGE /ALL 33/, die Blei-Aktivitätsmessungen bei gesättigten Lösungen dieser Salze vornahmen.
$3\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-34,61 $\pm 0,05$	Diese Arbeit	Dito
$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	14,65 (etwa $\pm 0,1$ )	Diese Arbeit	Grundlage waren die Löslichkeitsmessungen dieser Arbeit im System $\text{PbCl}_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeitskonstante wurde so gewählt, daß die Fehlersumme bei der anschließenden Parameterbestimmung (PBX) minimal wurde und der experimentell bestimmte Tripelpunkt $\text{PbCl}_2$ / $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ / $\text{H}_2\text{O}$ optimal simuliert werden konnte.
$\text{PbSO}_4$ (Anglesit)	-18,06 $\pm 0,06$	Diese Arbeit	Bisherige Werte /CLE 80/ /MCT 85/ berücksichtigten nicht die Komplexbildung in wäßriger Lösung. Aus den vorliegenden Löslichkeitsversuchen wurden Lösungen mit sehr kleinen Sulfatkonzentrationen ( $<0,0022 \text{ mol/kg SO}_4$ ) ausgesucht. Die Aktivitätskoeffizienten wurden gemäß dem Debye-Hückel-Ausdruck der Pitzer-Gleichung berechnet. Als Komplexbildungskonstante $\beta_1$ ( $[\text{PbSO}_4]^0$ ) wurde der Wert von GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ herangezogen (557).
$\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-36,45 (etwa $\pm 0,1$ )	Diese Arbeit	Grundlage waren die Löslichkeitsmessungen dieser Arbeit, GROMOVs /GRO 40a/ und GRIGORJANS /GRI 76/ im System $\text{PbCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeitskonstante wurde so gewählt, daß die Fehlersumme bei der anschließenden Parameterbestimmung (PBX) minimal wurde.
$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Palmierit)	-29,44 $\pm 0,02$	Diese Arbeit	Grundlage: Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\text{PbSO}_4(\text{f}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4(\text{f})$ von RANDALL und SHAW /RAN 35/; $\ln K$ für Palmierit ergibt sich, wenn die Löslichkeitskonstante für $\text{PbSO}_4$ in obiger Formel berücksichtigt wird

## 7.7 Parametersatz ohne Komplexbildung (PB0)

### Schritte bei der Parameteroptimierung

Der übliche Weg der Bestimmung eines Satzes von Pitzerkoeffizienten beginnt zunächst mit der Bestimmung der binären Koeffizienten  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  und  $C$  aus Messungen an einfachen Metallsalzösungen, um im zweiten Schritt die ternären Parameter  $\theta$ ,  $\Psi$  aus Meßdaten ternärer Mischlösungen zu ermitteln. Im Falle des Bleis müssen aber alle Koeffizienten gemeinsam bestimmt werden, da die Löslichkeiten der beiden binären Bleisalze  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbSO}_4$  zu gering sind (0,041 mol/kg bzw.  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/kg).

Die gleichzeitige Optimierung aller Parameter führte stets zu ungewöhnlich hohen Werten für  $\Psi_{\text{Pb,K,SO}_4}$ . Bei gewissen Lösungsbedingungen, besonders gleichzeitig hohen Kalium- und Sulfatkonzentrationen führte die Verwendung eines so bestimmten Parametersatzes zu unsinnig niedrigen Bleiaktivitätskoeffizienten. Auch die Wechselwirkungsparameter für Pb/Zn mußten gesondert optimiert werden. Schon die Beschreibung reiner Zinksysteme ist mit einem einfachen Pitzer-Ansatz höchst problematisch (vgl. HAGEMANN /HAG 95/, HERBERT und MÖNIG /HER 96/). Die Verhältnisse in Zinkchloridlösungen ließen sich am besten beschreiben, wenn man auf die Bestimmung der beiden zuständigen Parameter  $\theta_{\text{Pb,Zn}}$  und  $\Psi_{\text{Pb,Zn,Cl}}$  ganz verzichtete.

Die Parameteroptimierung erfolgte dementsprechend in drei Schritten:

1. Bestimmung aller Parameter aus Tabelle 7.3 ohne  $\Psi_{\text{Pb,K,SO}_4}$   
Einbeziehung aller Löslichkeitsdaten (siehe "Verwendete Meßdaten") ohne jene aus den zinkhaltigen Systemen,  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Pb|K-Cl|SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
2. Bestimmung des Parameters  $\Psi_{\text{Pb,K,SO}_4}$   
Einbeziehung aller Löslichkeitsdaten ohne jene aus den zinkhaltigen Systemen
3. Bestimmung des Parameters  $\Psi_{\text{Pb,Zn,SO}_4}$   
Löslichkeitsdaten nur aus den zinkhaltigen Systemen

## Berechnete Ionenwechselwirkungskoeffizienten

Die ermittelten Pitzer-Koeffizienten (Tabelle 7.3) lagen nur zum Teil im üblichen Rahmen. Besonders die  $\theta$ - und  $\Psi$ -Koeffizienten erreichten etwa das Zehn- bis Hundertfache der z.B. im ozeanischen System anzutreffenden Werte<sup>4</sup>. Das ist ein spürbarer Hinweis auf die starke Komplexbildung des Bleis mit Chlorid und Sulfat, die beim komplexfreien Parameteransatz PB0 indirekt über Pitzer-Koeffizienten erfaßt wurde.

**Tabelle 7.3:** Berechnete Pitzer-Koeffizienten (komplexfreier Parametersatz PB0)

Koeffizient <sup>y</sup>	Wert	Koeffizient	Wert
$\beta^{(0)}_{\text{Pb,Cl}}$	$-0,5728 \pm 0,009$	$\beta^{(0)}_{\text{Pb,SO}_4}$	$0,0889 \pm 0,05$
$\beta^{(1)}_{\text{Pb,Cl}}$	$-0,5549 \pm 0,07$	$\beta^{(1)}_{\text{Pb,SO}_4}$	$1,358 \pm 0,2$
$\beta^{(2)}_{\text{Pb,Cl}}$	$-25,34 \pm 0,8$	$\beta^{(2)}_{\text{Pb,SO}_4}$	$-145,7 \pm 1$
$C_{\text{Pb,Cl}}$	$0,0858 \pm 0,008$	$C_{\text{Pb,SO}_4}$	$-0,2507 \pm 0,05$
$\Psi_{\text{Pb,Na,Cl}}$	$-0,1892 \pm 0,02$	$\Psi_{\text{Pb,Na,SO}_4}$	$0,3691 \pm 0,1$
$\Psi_{\text{Pb,K,Cl}}$	$-0,1591 \pm 0,01$	$\Psi_{\text{Pb,K,SO}_4}$	$-0,0491 \pm 0,07$
$\Psi_{\text{Pb,Mg,Cl}}$	$-0,3663 \pm 0,04$	$\Psi_{\text{Pb,Mg,SO}_4}$	$1,009 \pm 0,2$
$\Psi_{\text{Pb,Ca,Cl}}$	$-0,3487 \pm 0,04$	$\Psi_{\text{Pb,Zn,SO}_4}$	$0,9855 \pm 0,0062$
$\theta_{\text{Pb,Na}}$	$0,1772 \pm 0,01$	$\Psi_{\text{Pb,Cl,SO}_4}$	$-0,1511 \pm 0,01$
$\theta_{\text{Pb,K}}$	$0,0143 \pm 0,02$		
$\theta_{\text{Pb,Mg}}$	$-0,0391 \pm 0,02$		

)\* alle nicht aufgeführten Parameter waren nicht signifikant

<sup>4</sup> Alle Standardabweichungen wurden im Zuge einer Variationsrechnung bestimmt. Für die meisten Meßdaten lagen keine Angaben über die Standardabweichung vor. Es galt deshalb die vereinfachende Annahme, daß alle verwendeten Meßdaten mit einer Standardabweichung von 2% bestimmt worden sind. In der Variationsrechnung wurden alle Meßdaten zehn Mal in einer Gaußverteilung mit einer Standardabweichung von 2% um den Meßwert variiert und anschließend eine erneute Parameteroptimierung durchgeführt. Zu beachten ist, daß die Anzahl der Nachkommastellen von Standardabweichungen und Parameterwerten nicht übereinstimmen muß, weil die hier berechneten Standardabweichungen nicht gleichbedeutend mit Parameter-signifikanzen sind.

## 7.8 Parametersatz mit Komplexbildung (PBX): Auswahl der zu bestimmenden Parameter

### Auswahl der zu bestimmenden Ionenwechselwirkungskoeffizienten

Blei bildet schon bei relativ geringen Chlorid- oder Sulfatkonzentrationen die entsprechenden Chloro- bzw. Sulfatkomplexe, so daß kaum noch freies  $\text{Pb}^{2+}$  vorliegt. Der Wert der Wechselwirkungskoeffizienten  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  und C für  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cl}^-$  und  $\text{Pb}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  hat dann keinen Einfluß mehr auf die meßbaren Gesamteigenschaften des gelösten Bleis (Löslichkeit, Aktivität). Es macht keinen Sinn, diese Parameter explizit zu bestimmen. Entsprechende Versuche führten stets zu physikalisch sinnlosen Aktivitätskoeffizienten. Es ist möglich,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  und C für  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cl}^-$  und  $\text{Pb}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  ganz oder teilweise auf Null zu setzen, wie es PAIGE et al. /PAI 92/ oder MGAIDI et al. /MGA 90/ vorschlugen. Die Verhältnisse würden damit aber zu sehr vereinfacht, weshalb in dieser Arbeit gemäß MILLERO und BYRNE /MIL 84/ auf Wechselwirkungskoeffizienten eines anderen Elementes zurückgegriffen wurde. Die Übernahme der Pitzer-Koeffizienten von Zink wie bei MILLERO und BYRNE ist aber abzulehnen, da Zink ebenfalls definierte Komplexe mit Chlorid und Sulfat bildet, welche bei der Parameterbestimmung (vgl. PITZER und MAYORGA /PIT 73b/) nicht berücksichtigt wurden. Stattdessen wurde auf die binären Pitzer-Koeffizienten für  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  und  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  aus HARVIE et al. /HAR 84/ ausgewichen.

Selbst in verdünnten Lösungen der ozeanischen Salze sind die Sättigungskonzentrationen des Bleis immer viel kleiner als die Gehalte der anderen Ionen. Die Konzentrationen der Anionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  hängen dann nur noch wenig von den Bleikonzentrationen ab. Sie korrelieren stattdessen mit den Gehalten der ozeanischen Kationen. Aufgrund der Formulierung der Pitzer-Gleichungen korrelieren dann auch bestimmte Koeffiziententerme miteinander, die sich nur noch in Kombination auswerten lassen. Folgende Koeffizienten sind betroffen:

- $\beta^{(0)}$  ( $[\text{PbCl}_n]^{2-n}/\text{M}^{m+}$ ) ( $n = 3, 4$ ) korreliert mit  $\theta$  ( $[\text{PbCl}_n]^{2-n}/\text{Cl}^-$ ) und  $\Psi([\text{PbCl}_n]^{2-n}/\text{M}^{m+}, \text{Cl}^-)$
- $\beta^{(0)}$  ( $[\text{PbCl}_n]^{2-n}, \text{Cl}^-$ ) ( $n = 0, 1$ ) korreliert mit  $\theta$  ( $[\text{PbCl}_n]^{2-n}, \text{M}^{m+}$ ) mit  $\Psi([\text{PbCl}_n]^{2-n}, \text{M}^{m+}, \text{Cl}^-)$



## Startwerte für die Optimierung von Komplexbildungskonstanten und Ionenwechselwirkungskoeffizienten

Als Startwerte für die Optimierung der Komplexbildungskonstanten der Chlorokomplexe dienten die Angaben von SEWARD /SEW 84/. Für die Sulfatkomplexe  $[\text{PbSO}_4]^0$  und  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  wurde auf die Werte von GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ ( $\beta_1$ ) sowie VAN'T RIED und KOLTHOFF /VAN 60/ ( $\beta_2$ ) zurückgegriffen (siehe auch Tabelle 7.5). Alle Pitzer-Koeffizienten erhielten den Startwert Null.

## Schrittweise Parameteroptimierung

Die Parameterberechnung erfolgte in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten, wobei die in vorhergehenden Schritten bestimmten Parameter jeweils konstant gehalten wurden. Zunächst wurden die Komplexbildungskonstanten und jene Pitzer-Koeffizienten optimiert, die zur Beschreibung der Eigenschaften ternärer bleihaltiger Lösungen des Typs Pb-M-X-H<sub>2</sub>O notwendig sind ( $M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ;  $X = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ ). Die Bestimmung der Wechselwirkungskoeffizienten  $\beta^{(0)}$  und  $\beta^{(1)}$  ( $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}/\text{K}^+$ ) aufgrund von Bleilöslichkeiten aus reinen Kaliumsulfatlösungen führte zu Parameterwerten, mit denen sich die Verhältnisse in höheren sulfatischen Systemen nicht befriedigend erklären ließen. Die genannten Koeffizienten wurden deshalb gesondert unter Hinzuziehung aller Meßdaten aus rein sulfatischen Systemen optimiert.

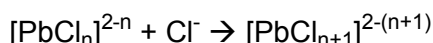
Im nächsten Schritt wurden alle verfügbaren Meßdaten einbezogen und zur Berechnung der Mischparameter für die Wechselwirkungen der Bleichlorokomplexe mit Sulfat verwendet. Die Anwendbarkeit des so entwickelten Parametersatzes auf hochsalinare Mischlösungen ließ sich durch eine abschließende gemeinsame Optimierung aller Wechselwirkungskoeffizienten für  $[\text{PbCl}_3]^-$  und  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  nochmals verbessern.

Zuletzt wurden die Parameter für die Wechselwirkungen des Zinks mit den Bleisulfatkomplexen berechnet. Da keine Speziesverteilungsdaten für Blei in Zinkchloridlösungen vorlagen, verbot sich eine Bestimmung der entsprechenden Parameter. Es wurde stattdessen auf die entsprechenden Koeffizienten des chemisch sehr ähnlichen Magnesiums zurückgegriffen. Mit diesem Ansatz war es problemlos möglich, die Bleikonzentration in Lösungen mit bis zu 2,5 mol/kg Zinkchlorid zufriedenstellend zu beschrei-

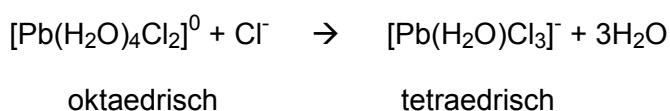
ben. Eine zukünftige Untersuchung sollte jedoch auf die explizite Bestimmung der so ersetzten Koeffizienten nicht verzichten.

## 7.9 Berechnete Komplexbildungskonstanten

Vom ersten bis zum letzten Chlorokomplex nahmen die berechneten Bildungskonstanten für die schrittweise Reaktion



stetig ab (Tabelle 7.4). Besonders drastisch fiel der Übergang vom zweiten zum dritten Komplex aus, der im Gegensatz zu den beiden vorherigen Komplexbildungsstufen eine positive freie Bildungsenthalpie aufwies. Wahrscheinlich ist die Anlagerung eines dritten Chloratoms von einer Veränderung der Koordinationszahl und der Geometrie der Bleikomplexe begleitet, wie SEWARD /SEW 84/ herausstellte:



Das wäre auch eine gute Erklärung für die gegenüber den ersten beiden Bleikomplexen stark veränderte Halbwertsbreite der langwelligen  $[\text{PbCl}_3]^-$ -Bande.

**Tabelle 7.4:** Berechnete Komplexbildungskonstanten

Komplex	Komplexbildungskonstanten $\beta_n$ (Gesamtreaktion)	Komplexbildungskonstanten $k_n$ (Stufenweise Bildung)	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol] (Stufenweise Bildung)
$[\text{PbCl}]^+$	$30,3 \pm 0,3$	30,3	-8,45
$[\text{PbCl}_2]^0$	$168 \pm 3$	5,54	-4,24
$[\text{PbCl}_3]^-$	$64,7 \pm 1$	0,385	2,36
$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	$1,10 \pm 0,02$	0,017	10,1
$[\text{PbSO}_4]^0$	$597 \pm 4$	597	-15,8
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	$1360 \pm 80$	2,28	-2,04

## Vergleich mit Literaturdaten und Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Für die Bildungskonstante des ersten Bleichlorokomplexes,  $\beta_1$  (diese Arbeit: 30,3) war eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten festzustellen, die zwischen 25,7 (SEWARD /SEW 84/) und 40,2 (LOZAR et al. /LOZ 92/) schwankten. Nur die Angabe von

CAVIGLI /CAV 50/ fiel mit 11 erheblich aus diesem Rahmen. Für die zweite Komplexbildungskonstante  $\beta_2$  wurde in dieser Arbeit ein Wert von 168 ermittelt, der etwa 25% über dem höchsten bisher veröffentlichten liegt (120: FEDOROV et al. /FED 72/). Bereits hier streuten die Literaturwerte erheblich, was sich in den folgenden beiden Konstanten  $\beta_3$  und  $\beta_4$  noch fortsetzte. Auf einen Vergleich mit Literaturwerten wurde wegen der Modellabhängigkeit dieser Parameter (siehe Diskussion auf S. 58) verzichtet.

Bei den Sulfatokomplexen stimmte die in dieser Arbeit ermittelte Komplexbildungskonstante  $\beta_1$  (598) gut mit den Angaben von GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/ überein (560 bzw. 500). Zu VAN'T RIED und KOLTHOFF /VAN 60/ (420), OLDHAM /OLD 62/ (330) und PAIGE et al. /PAI 92/; 258) gab es hingegen spürbare Abweichungen. Der Wert von 5000, den KORENMAN /KOR 61/ ermittelte, erschien eindeutig zu hoch. Über die Bildungskonstante des Disulfatokomplexes lag bisher nur eine Angabe vor (2900, VAN'T RIED und KOLTHOFF /VAN 60/). Sie beträgt etwa das Doppelte des in dieser Arbeit berechneten Wertes.

**Tabelle 7.5:** Vergleich von Komplexbildungskonstanten  $\beta$  (Gesamtreaktion)

	$[\text{PbCl}]^+$	$[\text{PbCl}_2]^0$	$[\text{PbCl}_3]^-$	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	$[\text{PbSO}_4]^0$	$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	Verfahren
<b>Diese Arbeit</b>	<b><math>30,3 \pm 0,3</math></b>	<b><math>168 \pm 3</math></b>	<b><math>64,7 \pm 1</math></b>	<b><math>1,10 \pm 0,02</math></b>			Löslichkeit/ Spektroskopisch
CAVIGLI /CAV 50/	11						Spektroskopisch
MILLERO und BYRNE /MIL 84/	$30 \pm 0,6$	$106,7 \pm 2,1$	$73 \pm 1,5$				Spektroskopisch
SEWARD /SEW 84/	25,7	93,3	45,7	28,8			Spektroskopisch
MGAIDI et al. /MGA 92/	39,694	45,673	184,25	18,61			Löslichkeit
FEDOROV UND SHISHIN /FED 76/	30,2						Löslichkeit
FEDOROV et al. /FED 72/	30,2	120	64,6	7,08			Potentiometrisch
PRASAD und PRASAD /PRA 80/	39,7						Potentiometrisch
NANCOLLAS /NAN 55/	39,2						Leitfähigkeit
LOZAR et al. /LOZ 92/	$40,2 \pm 0,6$	$55 \pm 15$					Leitfähigkeit.
<b>Diese Arbeit</b>					<b><math>598 \pm 4</math></b>	<b><math>1340 \pm 80</math></b>	Löslichkeit
VAN'T RIED B. und KOLTHOFF I. M. /VAN 60/					420	2900	Löslichkeit
KORENMAN /KOR 61/					5000		Löslichkeit
OLDHAM /OLD 62/					330		Löslichkeit
GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/					$561 \pm 21$		Leitfähigkeit
GARDNER und NANCOLLAS /GAR 70/					$500 \pm 50$		Potentiometrisch
PAIGE et al. /PAI 92/					258		Löslichkeit

## 7.10 Berechnete Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Bleikomplexe

### Frühere Arbeiten

In der Literatur wurden bislang von drei Autorengruppen Pitzer-Koeffizienten für Blei-komplexe veröffentlicht (MILLERO und BYRNE /MIL 84/; MGAIDI et al. /MGA 91/ sowie KÖNNECKE /KÖN 94/). Die dortigen Ergebnisse waren nur begrenzt mit den neu entwickelten Parametersätzen vergleichbar, da sie andere Komplexbildungskonstanten, Löslichkeitskonstanten und Parameterkombinationen zur Grundlage hatten.

### Optimierungsergebnisse

Tabelle 7.6 faßt die in dieser Arbeit berechneten Pitzer-Koeffizienten zusammen. Bis auf  $\theta([\text{PbCl}_3^-]/\text{SO}_4^{2-})$  und  $\theta([\text{PbCl}_4]^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$  lagen alle Wechselwirkungskoeffizienten in einer verglichen mit den Angaben aus HARVIE et al. /HAR 84/ üblichen Größenordnung. Die beiden erstgenannten Parameter wiesen einen etwa fünfzig- bis hundertfach höheren Wert als normal auf. Das könnte ein weiterer Hinweis auf die Bildung von gemischten Bleichlorosulfatokomplexen sein, die im Parametersatz PBX nicht explizit berücksichtigt waren.

Einige Parameter sind untereinander stark korreliert. In keinem Fall ließ sich auf einen dieser Parameter verzichten, ohne einen erheblichen Anstieg der Fehlerquadratsumme zu bewirken. Für die Korrelationen sind die im Verhältnis zu den anderen Ionen relativ geringen Konzentrationen der Bleispezies verantwortlich zu machen.

**Tabelle 7.6:** Berechnete Pitzer-Koeffizienten (Parametersatz mit Komplexen PBX)

Binäre Koeffizienten i/j	$\beta_{ij}^{(0)}$	$\beta_{ij}^{(1)}$	C
$\text{Pb}^{2+} / \text{Cl}^-$	0,3159 <sup>a)</sup>	1,6141 <sup>a)</sup>	-0,00012 <sup>a)</sup>
$\text{Pb}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$	0,2 <sup>a)</sup>	3,1973 <sup>a)</sup>	
$[\text{PbCl}]^+ / \text{Cl}^-$	0,3008 ± 0,01	-0,9916 ± 0,09	
$[\text{PbCl}]^+ / \text{SO}_4^{2-}$	-0,0102 ± 0,01	-6,290 ± 0,08	
$[\text{PbCl}_3]^- / \text{Na}^+$	-0,0822 ± 0,004		
$[\text{PbCl}_3]^- / \text{K}^+$	-0,1589 ± 0,007	-0,9885 ± 0,04	
$[\text{PbCl}_3]^- / \text{Mg}^{2+}$	0,3242 ± 0,004	-0,2030 ± 0,06	
$[\text{PbCl}_3]^- / \text{Ca}^{2+}$	0,1908 ± 0,008	0,5348 ± 0,08	
$[\text{PbCl}_3]^- / \text{Zn}^{2+}$	0,3242 <sup>b)</sup>	-0,2030 <sup>b)</sup>	
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{Na}^+$	-0,0683 ± 0,009	2,104 ± 0,09	
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{K}^+$	-0,2844 ± 0,01	1,476 ± 0,07	
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{Mg}^{2+}$	0,3513 ± 0,06	4,702 ± 0,3	0,00863 ± 0,004
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{Ca}^{2+}$	0,1465 ± 0,01	5,458 ± 0,07	0,00886 ± 0,0008
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{Zn}^{2+}$	0,3513 <sup>b)</sup>	4,702 <sup>b)</sup>	0,00863 <sup>b)</sup>
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-} / \text{Na}^+$	0,0119 ± 0,003		
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-} / \text{K}^+$	-0,5349 ± 0,006		
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-} / \text{Mg}^{2+}$	0,5720 ± 0,009	1,255 ± 0,1	
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-} / \text{Zn}^{2+}$	0,5696 ± 0,005	0,3026 ± 0,05	
	$\lambda$		
$[\text{PbCl}_2]^0 / \text{K}^+$	-0,1974 ± 0,005		
$[\text{PbCl}_2]^0 / \text{Mg}^{2+}$	0,2143 ± 0,02		
$[\text{PbCl}_2]^0 / \text{Ca}^{2+}$	0,1630 ± 0,01		
$[\text{PbCl}_2]^0 / \text{Zn}^{2+}$	0,2143 <sup>b)</sup>		
$[\text{PbCl}_2]^0 / \text{Cl}^-$	0 (gesetzt)		
$[\text{PbCl}_2]^0 / \text{SO}_4^{2-}$	-0,5050 ± 0,01		
Ternäre Koeffizienten i/j/k	$\theta_{ij}$	$\Psi_{iik}$	
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$		-0,0386 ± 0,01	
$[\text{PbCl}_3]^- / \text{SO}_4^{2-}$	0,4973 ± 0,07		
$[\text{PbCl}_4]^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	-0,2334 ± 0,05		

<sup>a)</sup> aus HARVIE et al. /HAR 84/: übernommen von entsprechenden Werten für Wechselwirkungen von Chlorid bzw. Sulfat mit Calcium; b) übernommen von entsprechenden Werten für Wechselwirkungen mit Magnesium. Nicht aufgeführte Koeffizienten waren nicht signifikant.

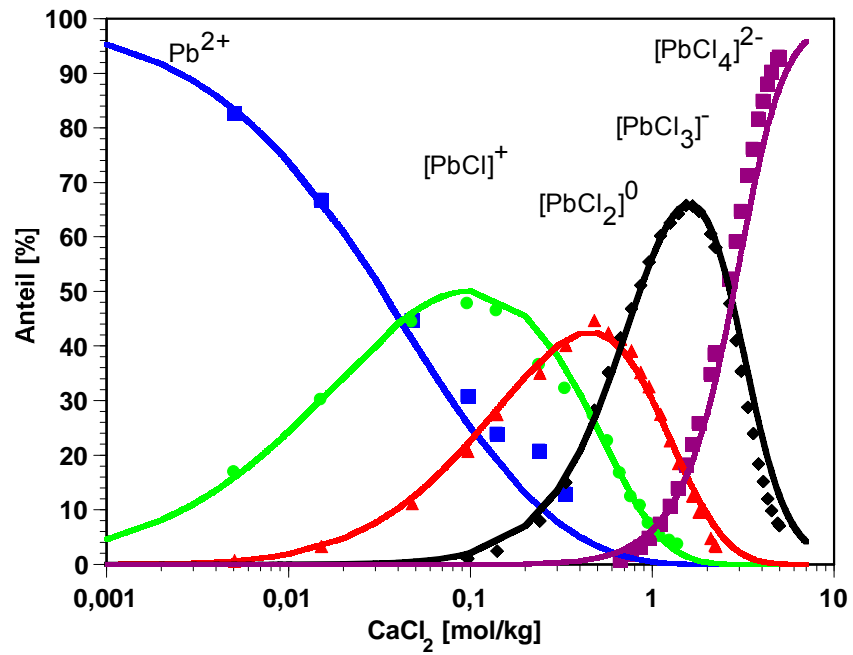
## **8 Anwendung der ermittelten Blei-Parametersätze auf Komplexbildungs- und Phasengleichgewichte**

### **8.1 Berechnung von Speziesverteilungskurven**

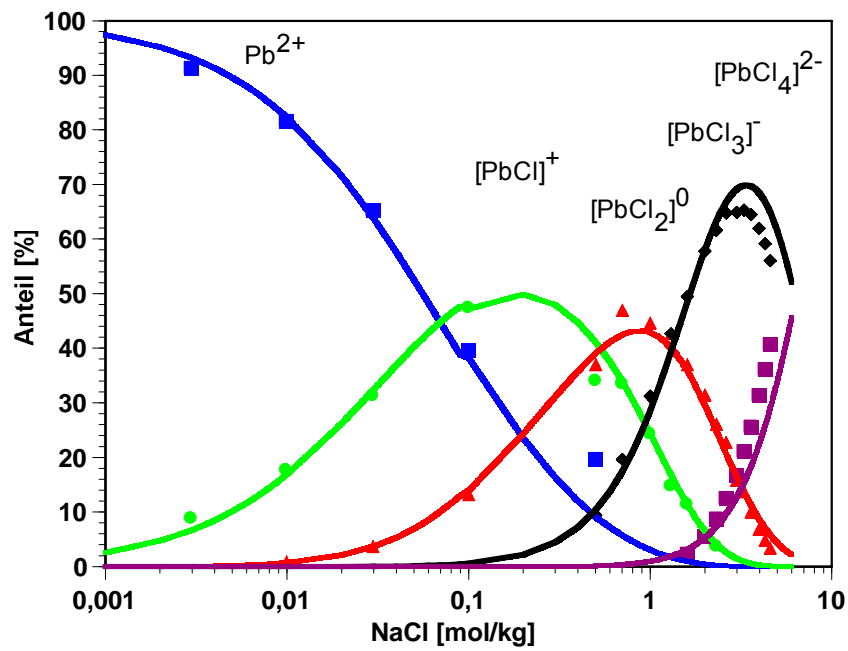
Speziesverteilungskurven ließen sich naturgemäß nur mit dem komplexhaltigen Parametersatz PBX berechnen. Als Beispiele sind in Abbildung 8.1f. die Speziesverteilungen des Bleis in Natriumchlorid- und Calciumchloridlösungen dargestellt, wie sie sich aus den spektroskopischen Messungen und den Berechnungen mit WOTAN ergeben haben.

In beiden Systemen zeigten sich gute Übereinstimmungen zwischen Simulation und Experiment. Die kleineren Abweichungen, die bei höchsten Chloridkonzentrationen zu beobachten sind, gehen nicht über die Verfahrensungenauigkeit der Bandenanalyse hinaus. Bei beiden Systemen (Pb-Na-Cl und Pb-Ca-Cl) sind etwa bei 0,4 mol/kg Chloridgehalt Meßpunkte zu erkennen, die merklich über oder unter den berechneten Verteilungskurven liegen. In diesen Fällen war die Bande des freien Bleikations stark von den kurzwelligen Peaks der Bleikomplexe überlagert und nur mit großer Unsicherheit zu quantifizieren.

Für die hier nicht gezeigten Systeme mit Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid berechnete WOTAN ebenso gut übereinstimmende Kurven.



**Abbildung 8.1:** Experimentelle und berechnete Bleispeziesverteilung in  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen



**Abbildung 8.2:** Experimentelle und berechnete Bleispeziesverteilung in  $\text{NaCl}$ -Lösungen

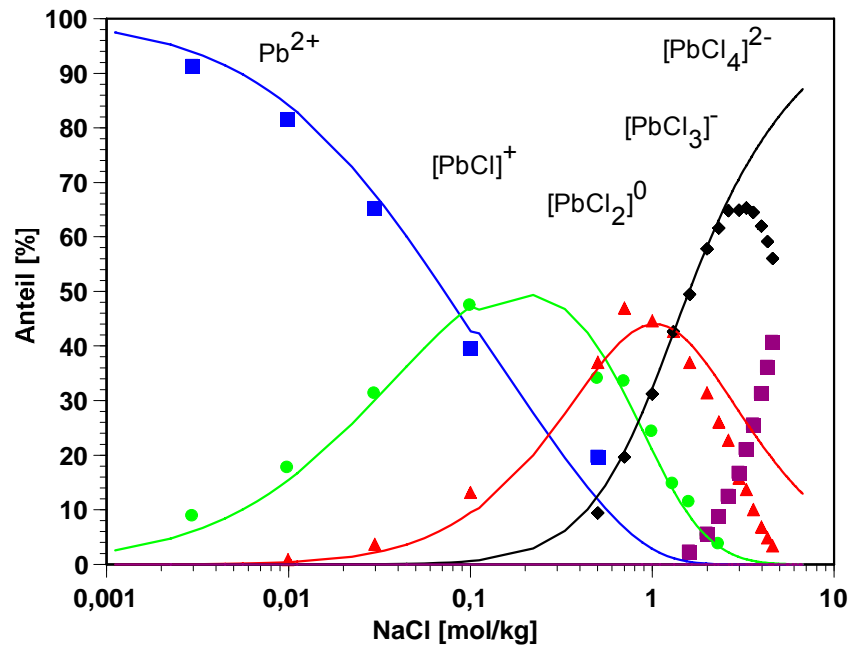
## 8.2 Vergleich mit den Speziesverteilungskurven nach MGAIDI et al. /MGA 91/ sowie MILLERO und BYRNE /MIL 84/

Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2 zeigen, daß es mit dem neuen Parametersatz möglich ist, die Speziesverteilung des Bleis in chloridischen Lösungen über den gesamten Konzentrationsbereich sicher vorauszuberechnen. Zum Vergleich wurden in Abbildung 8.4 die Speziesverteilungskurven in NaCl-Lösungen dargestellt, wie sie sich bei Verwendung des Parametersatzes von MGAIDI et al. /MGA 91/ ergaben. Nur bis etwa 0,02 mol/kg Chloridgehalt ließen sich die Anteile aller Bleispezies richtig wiedergeben. Über diese Konzentration hinaus nahmen nur die Kurven für  $\text{Pb}^{2+}$  und  $[\text{PbCl}]^+$  einen weiterhin zufriedenstellenden Verlauf. Offensichtlich wurden aber die Anteile der anderen Komplexe falsch vorausgesagt. Der neutrale Komplex  $[\text{PbCl}_2]^0$  würde nach MGAIDI et al. praktisch überhaupt nicht auftreten, der höchstchlorierte Komplex  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  wäre nach ihren Angaben bereits bei 3 mol/kg  $\text{Cl}^-$  die alleinig dominierende Spezies.

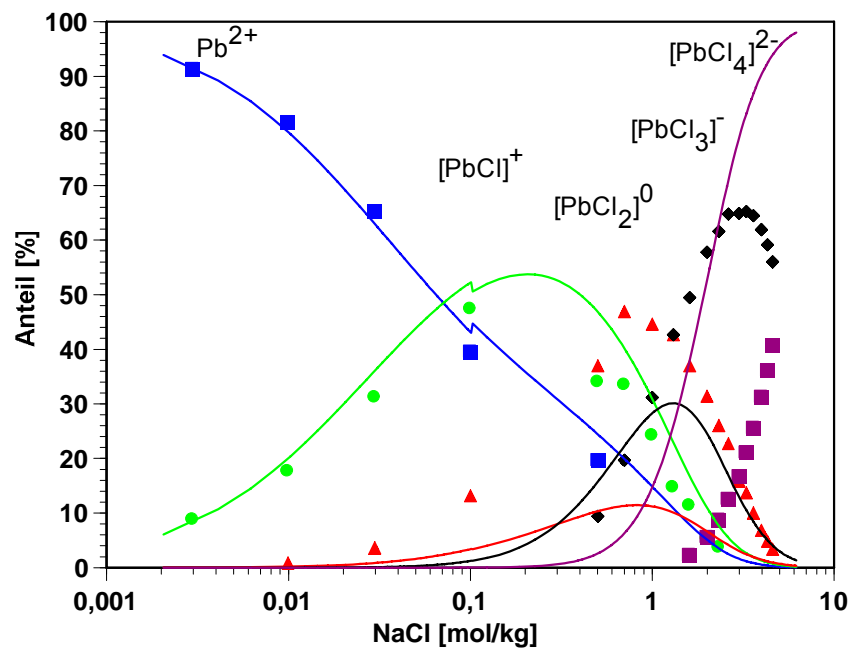
Hier offenbart sich eine der wesentlichen Schwierigkeiten, wenn zur Parameterberechnung in komplexhaltigen Systemen keine Speziesverteilungsdaten herangezogen werden. Es lassen sich dann mit geeigneten Verfahren zwar Komplexbildungskonstanten und Ionenwechselwirkungskoeffizienten zugleich berechnen, der berechnete Parametersatz hat aber mehr zufälligen Charakter (siehe auch Überlegungen S.58). Es sei an dieser Stelle an die schon weiter oben aufgezeichneten Überlegungen erinnert.

Die Berechnung der Bleispeziesverteilung in Natriumchloridlösungen mit den Parametern von MILLERO und BYRNE /MIL 84/ führte zu den Ergebnissen in Abbildung 8.3. Bis zu einer Chloridkonzentration von 1 mol/kg stimmen Experiment und Berechnung sehr gut überein, obwohl die Parameterberechnung von MILLERO und BYRNE auf Molaritäten statt auf Molalitäten bezogen war. Die Autoren haben nur Lösungen bis 1 mol/l Chloridgehalt und als höchsten Komplex  $[\text{PbCl}_3]^-$  berücksichtigt, weshalb sich eine Diskussion der Abweichungen oberhalb dieser Konzentrationsgrenze erübrigt.





**Abbildung 8.3:** Speziesverteilung in Natriumchloridlösungen: Experimentelle Daten (Punkte) aus dieser Arbeit und berechnet nach MILLERO und BYRNE (1984) /MIL 84/.



**Abbildung 8.4:** Speziesverteilung berechnet nach MGAIDI et al. (1991) Experimentelle Daten (Punkte) aus dieser Arbeit

## Speziesverteilung in sulfatischen Lösungen

Da sich die Absorptionskurven der Bleisulfatkomplexe zu stark überlagerten, war eine Auswertung der aufgenommenen Spektren in bleihaltigen Natriumsulfatlösungen nicht möglich. Die Speziesverteilungskurve in Abbildung 8.5 wurde ausschließlich auf der Grundlage von Löslichkeitsversuchen erstellt. Sie macht deutlich, daß die Komplexbildung bereits bei sehr geringen Sulfatkonzentrationen einsetzte. So reichten 0,004 mol/kg  $\text{SO}_4^{2-}$  aus, um mehr als die Hälfte des Bleis in den Monosulfatkomplex zu überführen. Der zweite Komplex erreichte hingegen erst bei Sulfatkonzentrationen über 0,1 mol/kg wesentliche Anteile.

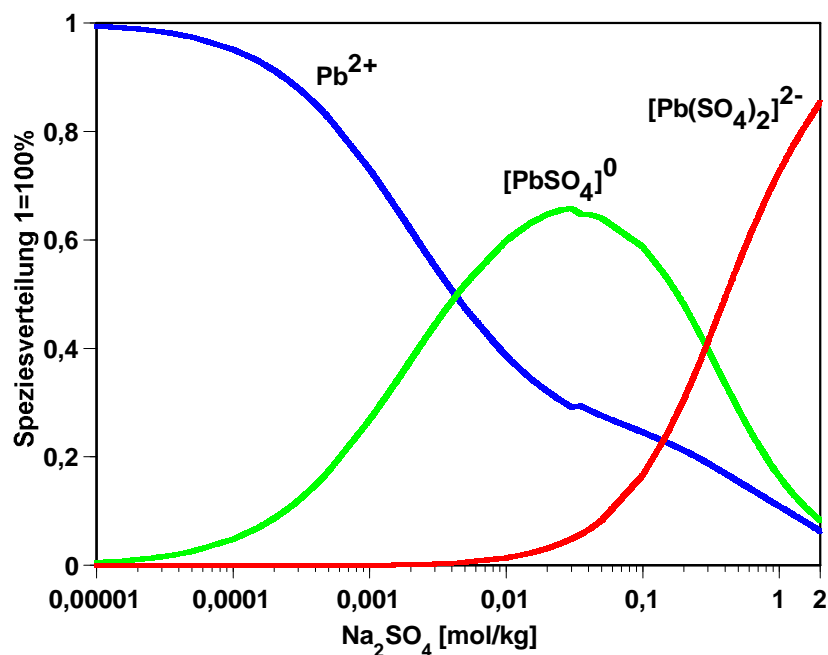


Abbildung 8.5: Berechnete Bleispeziesverteilung in Natriumsulfatlösungen

## 8.3 Berechnung von Bleilöslichkeiten in ternären und höheren Systemen

### Löslichkeitskurven in ternären Systemen

Die ternären (Zweisalzl-) Lösungssysteme  $\text{Pb-Na/K/Mg/Ca-Cl-H}_2\text{O}$  und  $\text{Pb-Na/Mg-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (Abbildung 8.8 bis Abbildung 8.12) wurden durch den Parametersatz PBX über den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut beschrieben. Beim System  $\text{PbCl}_2\text{-}$

$\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Abbildung 8.9) waren erst bei der höchsten berücksichtigten Konzentrationen (4 mol/kg  $\text{CaCl}_2$ ) kleine Abweichungen zwischen Experiment und Berechnung zu erkennen. Im System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  ergaben sich ebenfalls nur bei den allerhöchsten Konzentrationen ( $m_{\text{Mg}} > 4,5$  mol/kg) größere Abweichungen, besonders im Bereich der Phasenumwandlung  $\text{PbCl}_2$  /  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ . Sie konnten dort bis zu 20% betragen. Im System  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (Abbildung 8.12) zeigte die Berechnung oberhalb 0,3 mol/kg Sulfatgehalt eine geringere Bleilöslichkeit als experimentell beobachtet.

Auch bei Anwendung der komplexfreien Parametermenge PB0 waren bei den chloridischen Systemen nur kleine Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Löslichkeiten zu beobachten. Oberhalb von 5 mol/kg  $\text{MgCl}_2$  wich die berechnete Sättigungskurve im System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Abbildung 8.8) jedoch stark nach unten ab. Bei allen drei sulfatischen Systemen gab es Konzentrationsbereiche, bei denen die simulierte Sättigungslinie spürbar von den Meßwerten abwich: im System  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ab 0,6 mol/kg um maximal -20%, bei  $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  zwischen 0,7 und 2,9 mol/kg um maximal +20% und beim System  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ab 0,4 mol/kg um maximal -70%.

### **Bleisättigungskonzentrationen im quaternären System $\text{Pb,Na||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$**

Von den höheren Systemen, die Blei mit den Ionen des ozeanischen Systems bildet, ist dieses – nicht zuletzt dank dieser Arbeit – das einzige genauer untersuchte. Tabelle 8.1 faßt die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sowie die mit den Parametersätzen PB0 und PBX berechneten Bleisättigungswerte zusammen. In Abbildung 8.18 sind die mit dem Parametersatz PBX berechneten relativen Bleisättigungen  $p_{\text{sc}}$  aufgetragen, die in Abschnitt 4.8 (S. 19) eingeführt worden waren. Für die Berechnung wurde von einer 5,5 molalen  $\text{NaCl}$ -Lösung ausgegangen, der schrittweise Natriumsulfat hinzugefügt wurde. Das Bild zeigt Löslichkeitskurven für die Phasen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PNCS}$ , die sich bei etwa 0,21 mol/kg Sulfatgehalt schneiden. Sie geben den größten Teil der experimentellen Punkte gut wieder.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Verhältnisse im quaternären System  $\text{Pb,Na||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  von beiden Parametersätzen übereinstimmend gut beschrieben werden konnten (vgl. Tabelle 8.1 ff). Schwierigkeiten gab es bei Sulfatkonzentrationen über 0,7 mol/kg, wo zum Teil bis zu 80% zu hohe Bleilöslichkeiten berechnet wurden.

Ebenso starke Abweichungen traten bei den Ansätzen 250 und 251 dieser Arbeit auf (Tabelle 8.1). Ob es sich bei diesen Lösungen mit relativ niedrigen Natriumchloridgehalts um experimentelle Ausreißer oder um systematische Berechnungsfehler handelte, ließ sich nicht entscheiden.

Mit Hilfe des Parametersatzes PBX wurde ein Phasendiagramm für das quaternäre System  $\text{Pb,Na||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  berechnet (Abbildung 8.17). In ihm ist die Projektion der Phasengleichgewichtslinien auf das bleifreie Subsystem  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$  zu sehen<sup>5</sup>. Im Bereich hoher Ionenstärken bildete sich das Tripelsalz PNCS, während  $\text{PbCl}_2$  einen nur kleinen Raum einnahm. Überwog in den Lösungen Sulfat, so wurde  $\text{PbSO}_4$  als Bodenkörper angetroffen.

### **Bleisättigungskonzentrationen in weiteren höheren Systemen**

In dieser Arbeit wurden insgesamt 76 Löslichkeitsmessungen auch in anderen höheren Systemen vorgenommen, allerdings in jeweils geringerer Zahl als im quaternären System  $\text{Pb,Na||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Die experimentellen Ergebnisse und die mit WOTAN und den beiden Parametersätzen PB0 und PBX berechneten Bleisättigungen sind in Tabelle 8.4f. zusammengefaßt.

Gute Übereinstimmungen mit Abweichungen unter  $\pm 0,4$  ln-Einheiten<sup>6</sup> zwischen experimentellen und berechneten Bleisättigungskonzentrationen ließen sich allgemein bei rein chloridischen (Labornummern 17300- 17322) und bei rein sulfatischen kaliumfreien Lösungen (17244-17247, 17253-17255) beobachten. Hiervon ausgenommen waren nur Lösungen mit sehr hohen Chloridkonzentrationen (über 10 mol/kg). Dies waren zum einen solche mit mittleren Calciumchloridkonzentrationen über 4 mol/kg, welche bei der Parameterbestimmung ausgenommen worden waren (17307, 17309, 17313, 17315), zum anderen eine Lösung mit 6,2 mol/kg  $\text{MgCl}_2$  (17322). Mit dem Parameter-

---

<sup>5</sup> Es handelte sich um eine vereinfachte Berechnung unter der Annahme, daß das gelöste Blei selbst keinen Einfluß auf die Aktivitätskoeffizienten der anderen beteiligten Ionen hat. Der hieraus resultierende Fehler betrug etwa 5%.

<sup>6</sup> bezüglich der beobachteten Sättigungskonzentration, entsprechend einer Abweichung des berechneten Wertes gegenüber dem Experiment von -33% bis +50%

satz PB0 wurden dort meist zu niedrige, mit dem PBX viel zu hohe Konzentrationen berechnet.

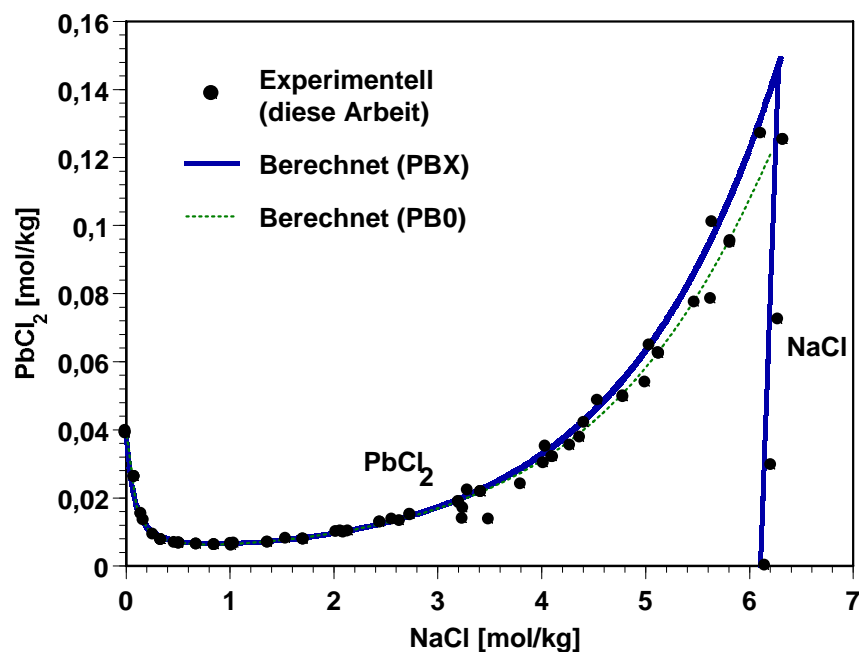
Abweichungen bis  $\pm 0,7$  ln-Einheiten (entspricht -50% bis +100%) und zum Teil darüber hinaus, waren bei einigen rein sulfatischen, kaliumhaltigen Lösungen mit Bleilöslichkeiten unter  $10^{-5}$  mol/kg (17251, 17252, 17258, 17261, 17263), sowie im System Pb,K||Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (17725-17733) zu beobachten. Wie schon im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde, war die Bestimmung der Wechselwirkungskoeffizienten  $\Psi_{\text{Pb,K,SO}_4}$  (in PB0) und  $\beta^{(0)}_{\text{K, [Pb(SO}_4)_2]^{2-}}$  (in PBX) mit Schwierigkeiten verbunden, welche sich nun auch in diesen kaliumhaltigen Systemen auswirken. Inwieweit die Abweichungen auf ungeeignete Parameter oder auf experimentelle Meßungenauigkeiten zurückzuführen waren, ließ sich mit dem zur Verfügung stehenden Datenmaterial nicht entscheiden und bedarf in Zukunft einer tiefergehenden Klärung. Ähnlicher Forschungsbedarf besteht beim quaternären System Pb,Mg||Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (17468-17471, 17288-17293), wo besonders bei einigen Ansätzen mit hohem Magnesiumchloridgehalt stark überhöhte berechnete Bleikonzentrationen festzustellen waren (17468, 17470, 17471).

In höheren Systemen mit Chlorid und Sulfat (17265-17280) blieben die Abweichungen meist unter 0,4 ln-Einheiten (-33% bis +50%). Mit den beiden Parametersätzen erhielt man im wesentlichen gleich hohe Bleisättigungskonzentrationen, mit Ausnahme zweier Fälle mit hochkonzentrierten Mischlösungen (17278 und 17280). Dort wurden mit dem komplexfreien PB0 erheblich bessere Simulationswerte erhalten (Abweichungen mit PB0: -33% bzw. -2%, mit PBX: -60% bzw. -40%). Für zwei weitere konzentrierte Lösungen wurden ebenfalls größere Abweichung gefunden (17267, Abweichung PB0/PBX: je +65% und 17270, +110% bzw. +190%). Beide Lösungen enthielten neben Natrium, Chlorid und Sulfat noch Magnesium und entsprachen in ihrer Problematik den Ergebnissen im System Pb,Mg||Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (s.o.).

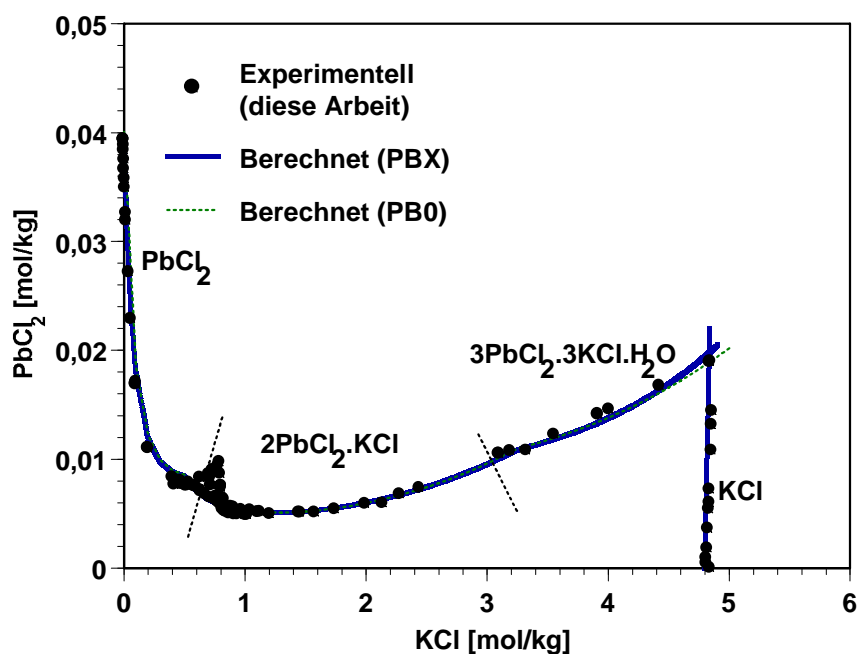
### **Löslichkeitsberechnungen mit Pitzer-Koeffizienten anderer Autoren**

Eine Berechnung der Bleisättigung in Natriumchloridlösungen mit den Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten von MILLERO und BYRNE /MIL 84/, MGAIDI et al. /MGA 91/ sowie KÖNNECKE /KÖN 94/ führte zu den Kurven aus Abbildung 8.16. Nur mit den Parametersätzen dieser Arbeit und von KÖNNECKE /KÖN 94/ konnten Löslichkeitskurven berechnet werden, die die experimentellen Sättigungswerte über den ge-

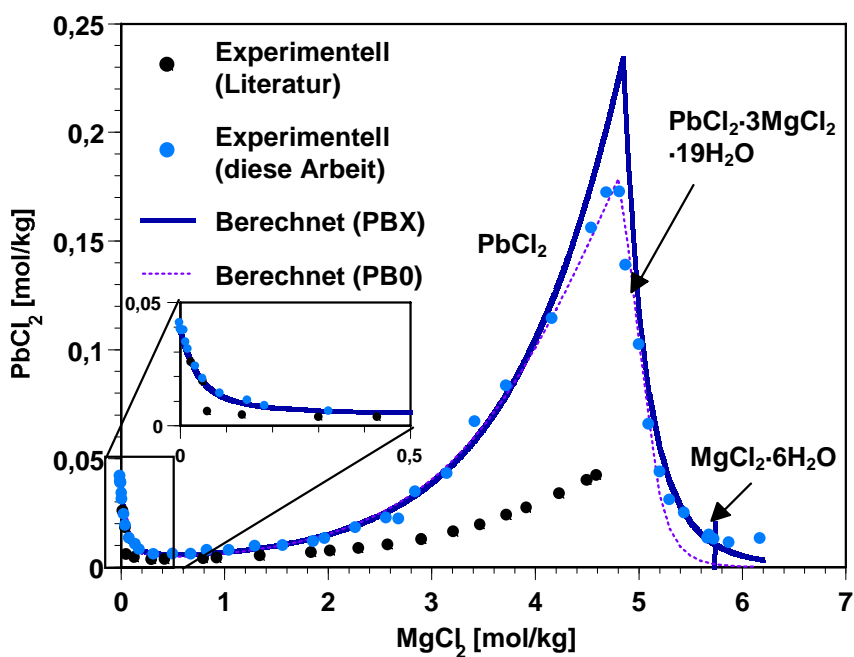
samten Konzentrationsbereich des Natriumchlorids richtig wiedergaben. Das Modell von MILLERO und BYRNE /MIL 84/ war erwartungsgemäß nur bis etwa 1 mol/kg  $\text{Cl}^-$  anwendbar, weil die Autoren bei der Parameterbestimmung nur Lösungen bis zu dieser Konzentration berücksichtigt hatten. An der gleichen Grenze beginnen die nach MGAIDI et al. /MGA 91/ berechneten Sättigungskonzentrationen von den Literaturwerten verstärkt abzuweichen. Weitere Pitzer-Koeffizienten lagen von MILLERO und BYRNE /MIL 84/ für die Systeme  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  vor. Auch hier ließen sich die Löslichkeiten nur bis zu einer Chloridkonzentration von etwa 1 mol/kg gut voraussagen. PAIGE et al. (1992) veröffentlichten Pitzer-Koeffizienten für das System  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Wahrscheinlich fehlten in ihrem Artikel einige unverzichtbare ternäre Parameter, denn mit den zwei angegebenen Koeffizienten  $\beta^{(0)}_{\text{Pb, SO}_4}$  und  $\beta^{(1)}_{\text{Pb, SO}_4}$  war die Löslichkeitskurve nicht nachvollziehbar.



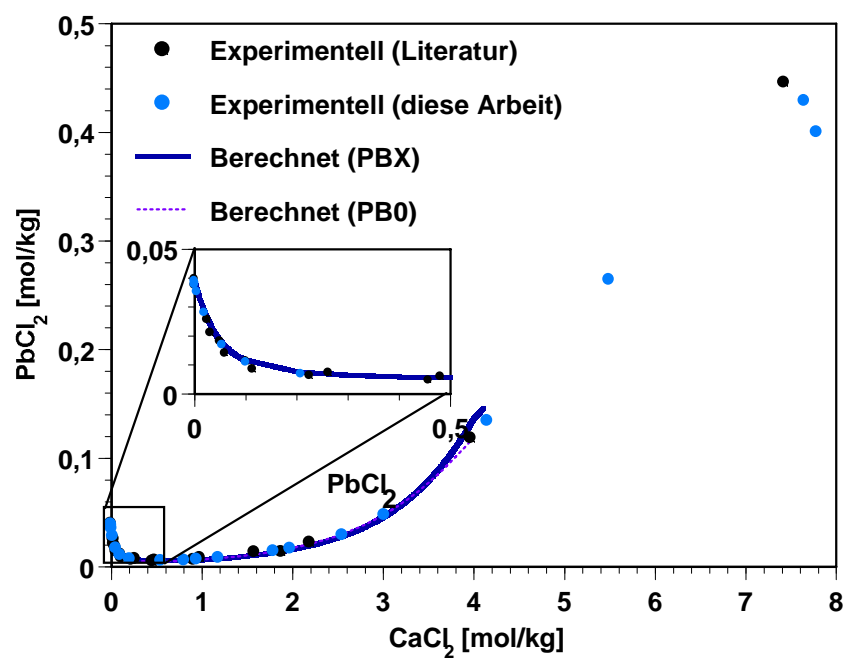
**Abbildung 8.6:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$



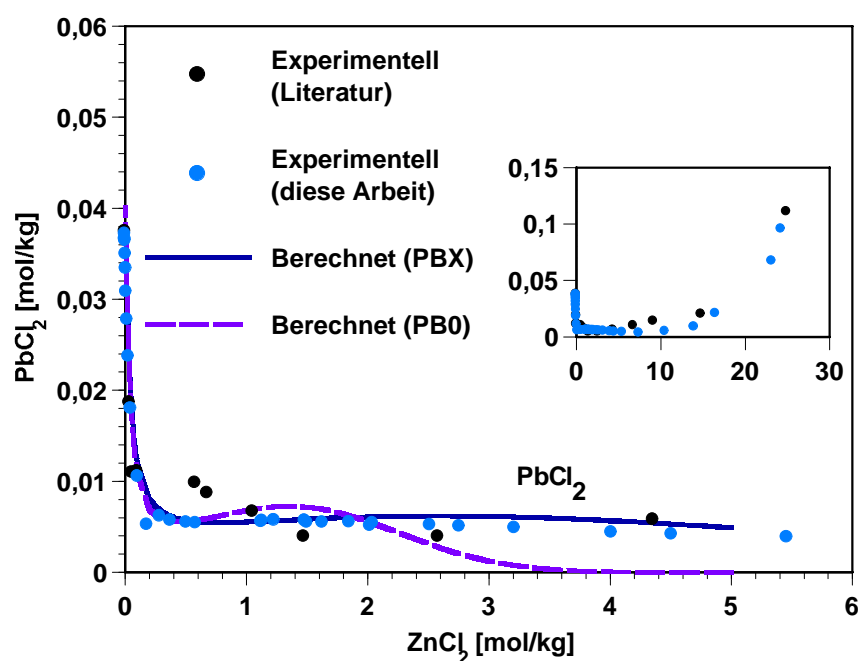
**Abbildung 8.7:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbCl}_2$ - $\text{KCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$



**Abbildung 8.8:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbCl}_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

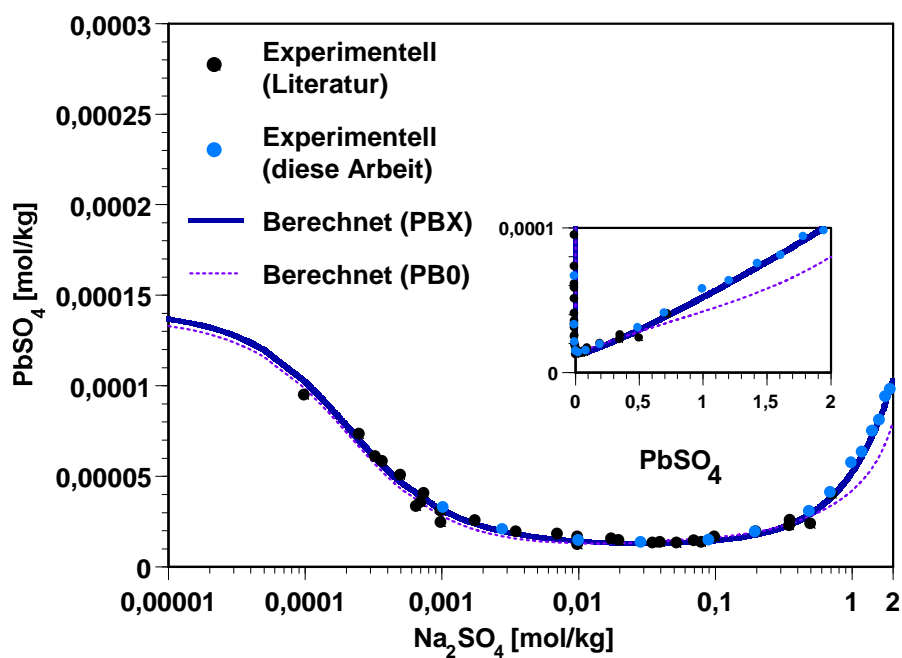


**Abbildung 8.9:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbCl}_2$ - $\text{CaCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

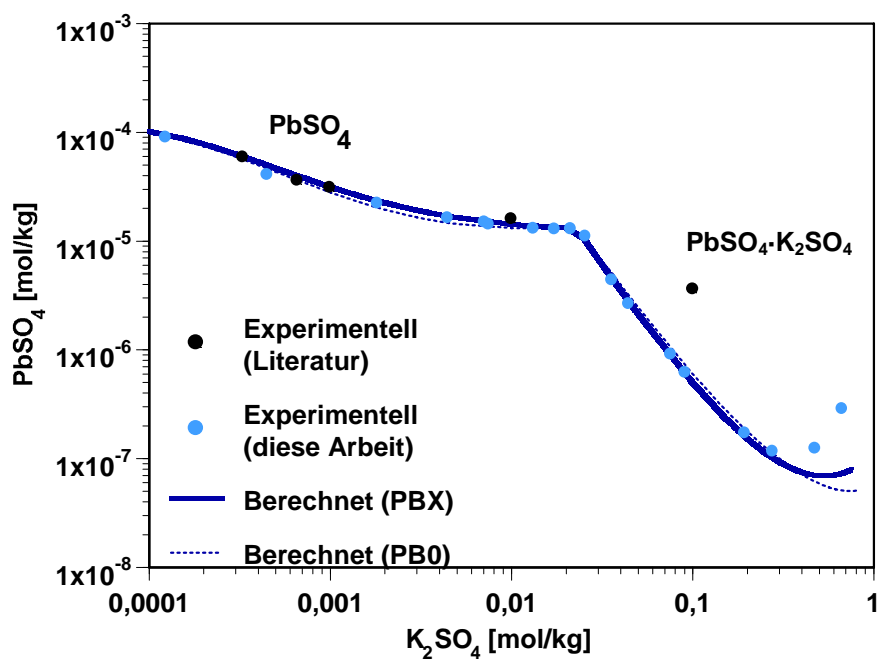


**Abbildung 8.10:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbCl}_2$ - $\text{ZnCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

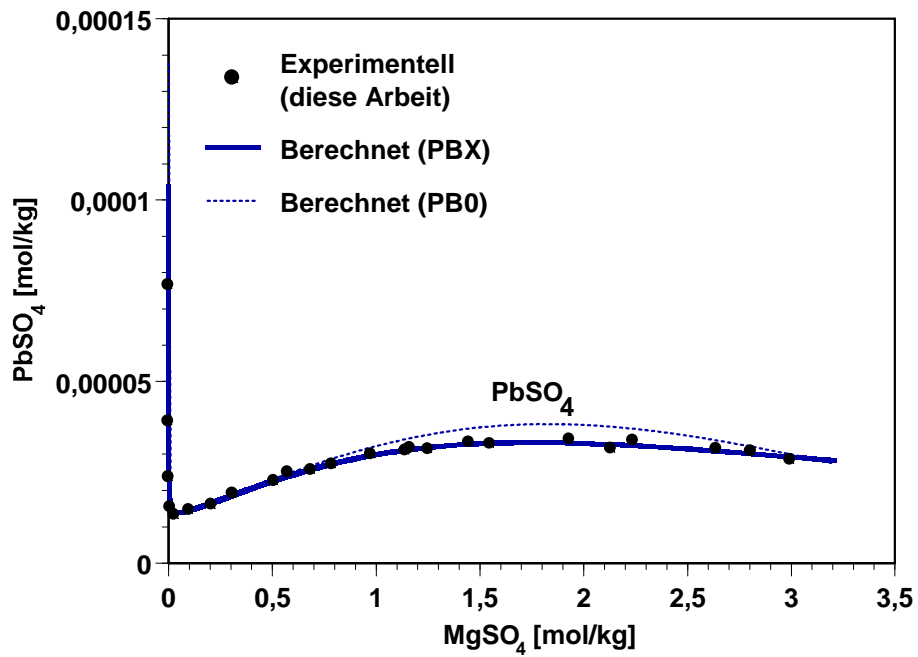




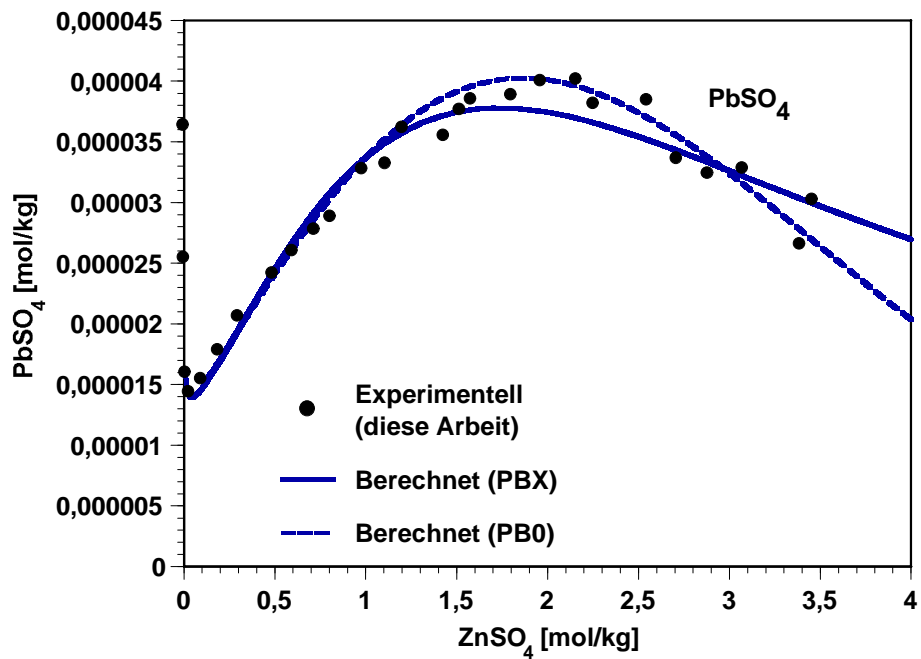
**Abbildung 8.11:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$



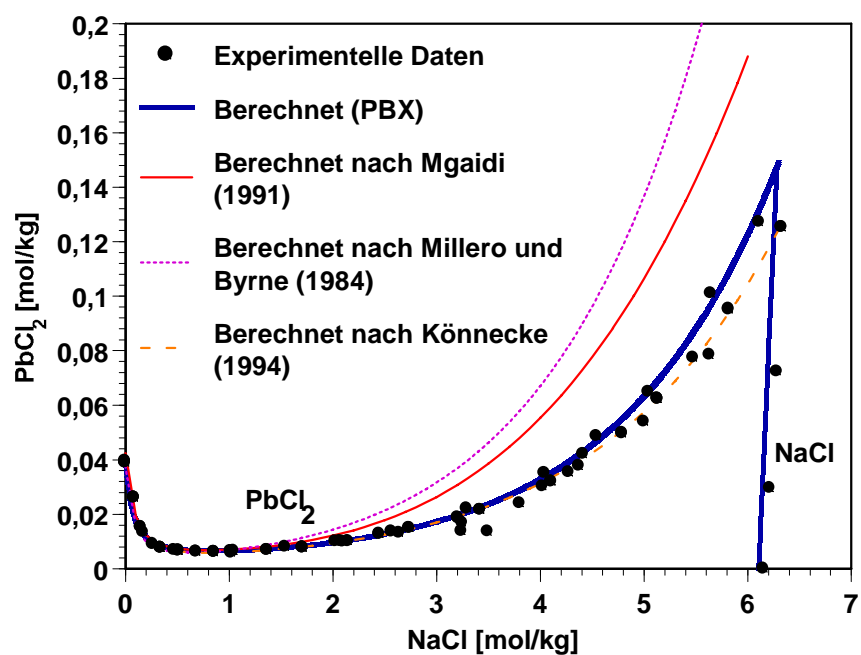
**Abbildung 8.12:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbSO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$



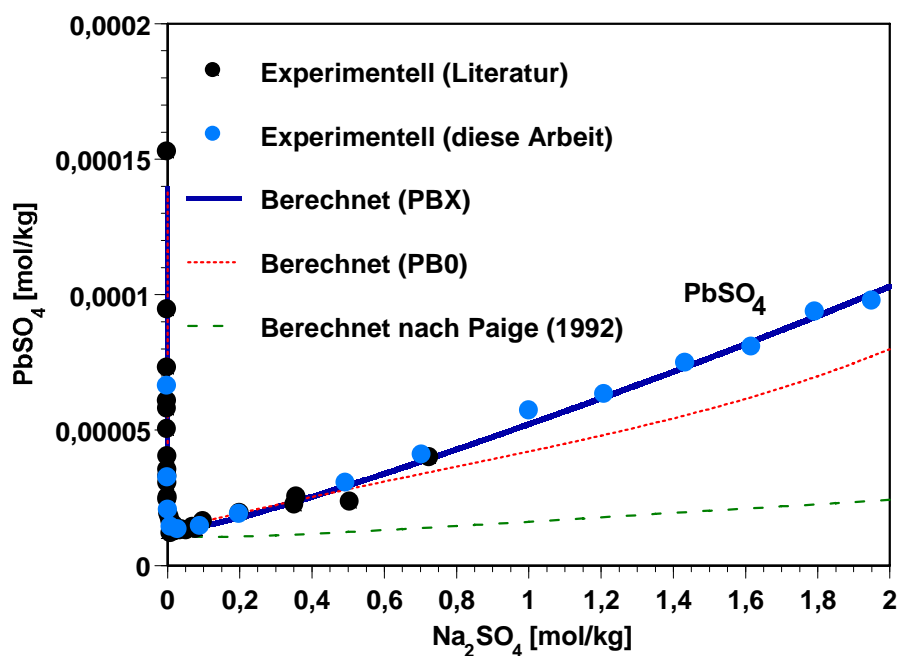
**Abbildung 8.13:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbSO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$



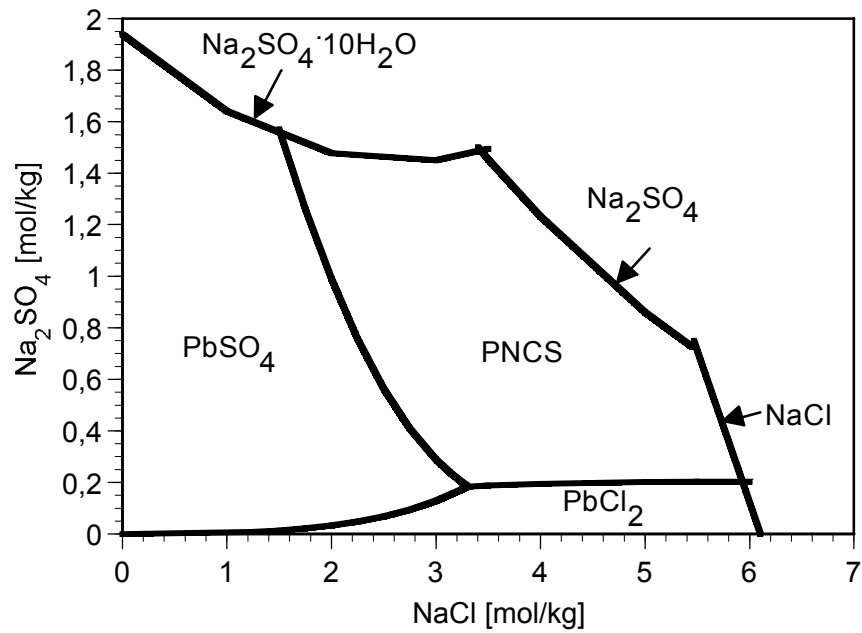
**Abbildung 8.14:** Experimentelle und berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbSO}_4$ - $\text{ZnSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$



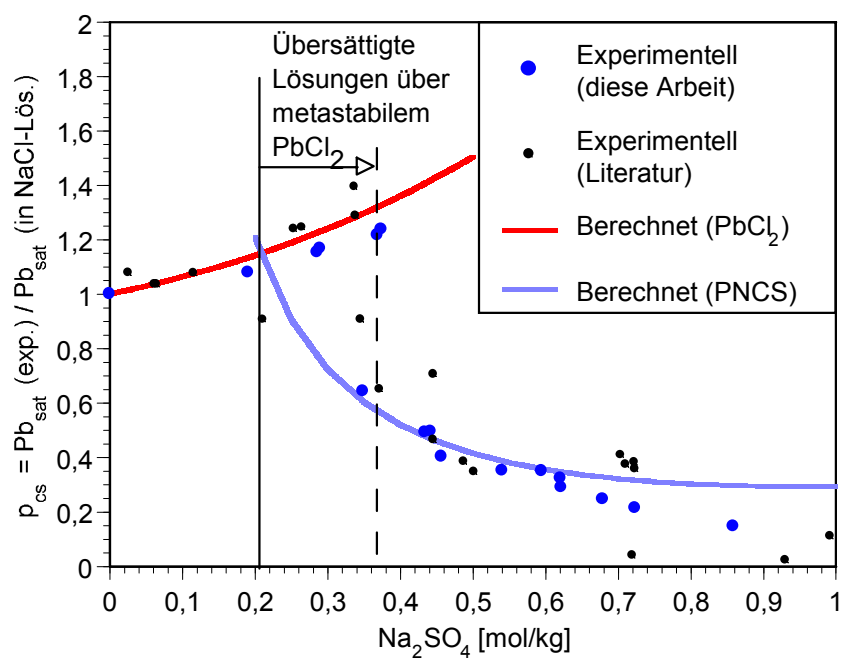
**Abbildung 8.16:** Berechnete und gemessene Löslichkeitskurven im System  $\text{PbCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ : Vergleich von Literatur-Parametersätzen



**Abbildung 8.16:** Berechnete Löslichkeitskurve im System  $\text{PbSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$



**Abbildung 8.17:** Phasendiagramm für das System  $\text{Pb, Na}||\text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$



**Abbildung 8.18:** Relative Bleisättigungskonzentrationen im System  $\text{Pb, Na}||\text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

**Tabelle 8.1:** Experimentelle (diese Arbeit) und berechnete Bleilöslichkeiten im System Pb, Na || Cl, SO<sub>4</sub>

Ansatz	Na [mol/kg]	Cl [mol/kg]	SO <sub>4</sub> [mol/kg]	Pb [mol/kg]	Pb berechnet (PB0) [mol/kg]	Pb berechnet (PBX) [mol/kg]	Gleichgewichts- Bodenkörper
248	0,544	0,189	0,178	2,91E-05	3,40E-05	3,14E-05	PbSO <sub>4</sub>
249	1,35	0,369	0,489	5,63E-05	6,39E-05	6,61E-05	PbSO <sub>4</sub>
250	3,01	2,05	0,480	0,00289	0,00166	0,00127	PbSO <sub>4</sub>
251	3,07	0,456	1,31	5,44E-05	0,000119	0,000143	PbSO <sub>4</sub>
252	6,72	5,98	0,369	0,135	0,151 / 0,0556	0,145 / 0,0614	PbCl <sub>2</sub> / PNCS
253	7,16	5,71	0,724	0,0196	0,0291	0,0316	PNCS
400	6,01	5,81	0,191	0,0937	0,109	0,120	PbCl <sub>2</sub>
401	6,15	5,77	0,286	0,0968	0,120/ (0,0736)*	0,112/ (0,0701)*	PbCl <sub>2</sub>
402	6,23	5,68	0,374	0,0972	0,129/ 0,0483	0,112/ 0,0474	PbCl <sub>2</sub> / PNCS
403	6,40	5,81	0,349	0,0587	0,0624	0,0609	PNCS
404	6,55	5,77	0,434	0,0443	0,0477	0,0475	PNCS
405	6,94	5,93	0,541	0,0358	0,0436	0,0446	PNCS
406	6,68	5,55	0,595	0,0277	0,0297	0,0304	PNCS
407	5,60	5,16	0,290	0,0672	0,0824/ 0,0473	0,0755 / 0,0449	PbCl <sub>2</sub> / PNCS
408	6,02	5,20	0,442	0,0299	0,0305	0,0299	PNCS
409	6,30	5,09	0,621	0,0191	0,0201	0,0202	PNCS
410	6,07	4,86	0,622	0,0147	0,0168	0,0166	PNCS
411	5,13	4,24	0,457	0,0137	0,0146	0,0136	PNCS
412	5,73	4,39	0,679	0,00926	0,0110	0,0105	PNCS
413	6,21	4,50	0,859	0,00590	0,00993	0,0101	PNCS

PNCS = PbSO<sub>4</sub>·PbCl<sub>2</sub>·2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. \*Berechnete Sättigungskonzentration mit PNCS als Bodenkörper

**Tabelle 8.2:** Von GRIGORJAN /GRI 76/ gefundene Bleilöslichkeiten im System  
Pb,Na||Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O und berechnete Werte.

Nr.	Na [mol/kg]	Cl [mol/kg]	SO <sub>4</sub> [mol/kg]	Pb [mol/kg]	Pb berechnet (PB0) [mol/kg]	Pb berech- net (PBX) [mol/kg]	Gleichgewichts- Bodenkörper
1	0,7763	0,7891	0,002181	0,00860	0,00656	0,00679	PbSO <sub>4</sub>
2	2,986	2,951	0,03565	0,0182	0,0167	0,0166	PbCl <sub>2</sub>
3	3,726	3,640	0,06507	0,0225	0,0257	0,0257	PbCl <sub>2</sub>
4	4,721	4,577	0,1156	0,0436	0,0473	0,0472	PbCl <sub>2</sub>
5	5,828	5,540	0,2117	0,0679	0,0968	0,0936	PbCl <sub>2</sub>
6	6,654	6,159	0,3461	0,0987	0,173/ (0,0733)*	0,155/ (0,0760)*	PbCl <sub>2</sub>
7	6,118	6,372	0	0,127	0,115	0,132	PbCl <sub>2</sub>
8	6,105	6,303	0,02609	0,125	0,114	0,129	PbCl <sub>2</sub>
9	6,131	6,241	0,06233	0,117	0,117	0,128	PbCl <sub>2</sub>
10	6,736	6,138	0,3718	0,0728	0,0733	0,0719	PNCS
11	6,908	6,120	0,4464	0,0524	0,0604	0,0605	PNCS
12	6,874	5,977	0,4881	0,0399	0,0500	0,0505	PNCS
13	7,046	6,122	0,5021	0,0402	0,0547	0,0553	PNCS
14	7,168	5,785	0,7242	0,0328	0,0305	0,0324	PNCS
15	6,683	4,843	0,9309	0,0108	0,0123	0,0133	PNCS
16	6,580	4,604	0,9928	0,00477	0,00990	0,0107	PNCS

\*Berechnete Sättigungskonzentration mit PNCS als Bodenkörper

**Tabelle 8.3:** Von GROMOV /GRO 40a/ gefundene Bleilöslichkeiten im System  
Pb,Na||Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O und berechnete Werte.

Nr.	Na [mol/kg]	Cl [mol/kg]	SO <sub>4</sub> [mol/kg]	Pb [mol/kg]	Pb berech- net (PB0) [mol/kg]	Pb be- rechnet (PBX) [mol/kg]	Gleichgewichts- bodenkörper
1	6,170	6,040	0,06483	0,119	0,105	0,132	PbCl <sub>2</sub>
2	6,283	5,752	0,2654	0,117	0,112/ (0,0737)*	0,114/ (0,0770)*	PbCl <sub>2</sub>
3	6,259	5,586	0,3368	0,118	0,110/ (0,0468)*	0,107/ (0,0505)*	PbCl <sub>2</sub>
4	6,573	5,682	0,4457	0,0635	0,0406	0,0428	PNCS
5	7,132	5,709	0,7117	0,0343	0,0284	0,312	PNCS
6	6,893	5,454	0,7195	0,0303	0,0230	0,0249	PNCS
7	1,379	1,353	0,01296	0,00740	0,00564	0,00560	PbSO <sub>4</sub>
8	3,302	2,996	0,1532	0,0199	0,01904	0,0143	PbSO <sub>4</sub>
9	3,938	3,523	0,2075	0,0286	0,0269/ (0,0228)*	0,0251/ (0,0211)*	PbCl <sub>2</sub>
10	4,686	4,177	0,2546	0,0409	0,0416/ (0,0271)*	0,0394/ (0,0260)*	PbSO <sub>4</sub>
11	6,410	5,732	0,3390	0,120	0,123/ (0,0521)*	0,120/ (0,0563)*	PbCl <sub>2</sub>
12	6,821	5,413	0,7042	0,0307	0,0226	0,0243	PNCS
13	6,999	5,553	0,7228	0,0315	0,0226	0,0271	PNCS

\*Berechnete Sättigungskonzentration mit PNCS als Bodenkörper

**Tabelle 8.4:** Bleisättigungen in gemischten Lösungen der ozeanischen Salze, Teil 1

Labor-nr.	Na [mol/kg]	K [mol/kg]	Ca [mol/kg]	Mg [mol/kg]	Cl [mol/kg]	SO <sub>4</sub> [mol/kg]	Pb [mol/kg]	Pb be-rechnet (PB0)	Pb be-rechnet (PBX)	Bodenkörper
17244			0,00575	0,00814		0,0139	1,49E-05	1,43E-05	1,51E-05	PbSO <sub>4</sub>
17245			0,00526	0,688		0,693	2,58E-05	2,70E-05	2,60E-05	PbSO <sub>4</sub>
17246			0,0135	0,0121		0,0256	1,44E-05	1,39E-05	1,42E-05	PbSO <sub>4</sub>
17247			0,0114	2,26		2,27	3,86E-05	3,78E-05	3,26E-05	PbSO <sub>4</sub>
17248		0,0426		0,0393		0,0606	1,53E-05	1,36E-05	1,33E-05	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17249		0,0425		1,40		1,42	2,43E-05	3,64E-05	3,21E-05	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17250		0,658		1,48		1,80	2,74E-07	3,45E-07	2,65E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17251		1,22		0,137		0,746	4,70E-08	6,04E-08	8,46E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17252		0,728		3,21		3,57	4,72E-07	4,43E-07	1,96E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17253	1,01			0,277		0,783	3,59E-05	3,08E-05	3,51E-05	PbSO <sub>4</sub>
17254	0,440			3,22		3,44	3,22E-05	2,87E-05	2,96E-05	PbSO <sub>4</sub>
17255	2,59			2,86		4,15	4,79E-05	5,44E-05	4,12E-05	PbSO <sub>4</sub>
17256	0,0200	0,0229		0,0121		0,0335	1,30E-05	1,37E-05	1,34E-05	PbSO <sub>4</sub>
17258	2,62	0,729		3,09		4,77	6,36E-07	1,98E-06	3,80E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17259	0,0605	0,0613				0,0609	5,97E-06	6,09E-6	5,35E-06	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17260	2,22	0,0442				1,13	4,61E-05	4,19E-05	5,34E-05	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17261	2,55	0,591				1,37	8,85E-07	4,55E-07	6,03E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17263	4,03	1,00				2,52	3,24E-07	1,05E-06	8,09E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17265	1,38			0,160	0,557	0,570	7,18E-05	9,28E-05	9,61E-05	PbSO <sub>4</sub>
17266	5,78	1,04			5,71	0,560	0,00370	0,00388	0,00314	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17267	6,03			0,159	5,59	0,406	0,0275	0,0487	0,0472	PNCS
17270	4,51			1,21	4,11	1,42	0,00311	0,00671	0,00910	PNCS
17271	0,324	0,0243		0,735	0,214	0,803	4,08E-05	4,69E-05	5,24E-05	PbSO <sub>4</sub>
17272	0,958	1,03		0,294	0,646	0,967	3,24E-07	4,54E-07	3,40E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17273	0,00950	0,0977			0,0556	0,0259	6,37E-06	7,05E-06	6,06E-06	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17274	0,195	0,0884			0,246	0,0188	7,29E-05	9,09E-05	8,53E-05	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17275	5,01	0,134			5,10	0,0619	0,0394	0,0398	0,0423	KCl·2PbCl <sub>2</sub>
17276	0,0589	0,0185		0,0123	0,0592	0,0215	2,50E-05	2,52E-05	2,33E-05	PbSO <sub>4</sub>
17278	4,40	1,17		1,40	6,13	1,13	0,0101	0,00682	0,00407	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17280	0,908	1,42		2,93	6,69	0,766	0,0120	0,0120	0,00720	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17288				0,107	0,190	0,0118	0,000156	0,000135	0,000149	PbSO <sub>4</sub>
17289				0,262	0,195	0,165	3,37E-05	3,43E-05	3,61E-05	PbSO <sub>4</sub>
17290				0,685	0,438	0,466	6,95E-05	6,86E-05	7,28E-05	PbSO <sub>4</sub>
17291				2,57	0,971	2,09	0,000283	0,000198	0,000444	PbSO <sub>4</sub>
17292				2,87	3,16	1,30	0,0100	0,00781	0,0128	PbSO <sub>4</sub>
17293				2,20	4,19	0,125	0,0209	0,0165	0,0159	PbCl <sub>2</sub>
17295	0,0510	0,179			0,250		0,0101	0,0110	0,0109	PbCl <sub>2</sub>
17296	0,473	0,499			0,984		0,00650	0,00607	0,00610	KCl·2PbCl <sub>2</sub>
17297	4,70	0,449			5,21		0,0311	0,0239	0,0265	3PbCl <sub>2</sub> ·3KCl·H <sub>2</sub> O
17298	3,74	1,70			5,50		0,0256	0,0212	0,0229	3PbCl <sub>2</sub> ·3KCl·H <sub>2</sub> O
17299	5,28	2,21			7,57		0,0404	0,0412	0,0506	3PbCl <sub>2</sub> ·3KCl·H <sub>2</sub> O

**Tabelle 8.5:** Bleisättigungen in gemischten Lösungen der ozeanischen Salze, Teil 2

Labor-nr.	Na [mol/kg]	K [mol/kg]	Ca [mol/kg]	Mg [mol/kg]	Cl [mol/kg]	SO <sub>4</sub> [mol/kg]	Pb [mol/kg]	Pb berechnet (PB0)	Pb berechnet (PBX)	Bodenkörper
17300	0,0457	0,0502		0,0460	0,209		0,0107	0,0113	0,0120	PbCl <sub>2</sub>
17301	0,0401	0,169		0,880	1,98		0,00636	0,00611	0,00658	2PbCl <sub>2</sub> ·KCl
17302	0,191	0,476		0,0213	0,723		0,00681	0,00679	0,00696	2PbCl <sub>2</sub> ·KCl
17303	0,975	0,468		1,01	3,47		0,00828	0,00675	0,00693	2PbCl <sub>2</sub> ·KCl
17304	4,11	2,04		0,195	6,58		0,0247	0,0271	0,0295	3PbCl <sub>2</sub> ·3KCl .H <sub>2</sub> O
17305	0,532	0,682		4,19	9,66		0,0298	0,0282	0,0218	3PbCl <sub>2</sub> ·3KCl .H <sub>2</sub> O
17306	0,0490	0,175	0,497	0,935	3,10		0,00733	0,00479	0,00731	2PbCl <sub>2</sub> ·KCl
17307	2,40	0,586	3,58	0,0109	10,2		0,0273	0,0944	0,0850	3PbCl <sub>2</sub> ·3KCl .H <sub>2</sub> O
17308	1,00	0,500	1,05	1,01	5,64		0,0151	0,136	0,0119	2PbCl <sub>2</sub> ·KCl
17309	0,131	1,05	7,14	1,32	18,3		0,0813	0,000344	0,558	PbCl <sub>2</sub> ·3MgCl <sub>2</sub> .19H <sub>2</sub> O
17310			0,0145	0,00984	0,100		0,0256	0,0262	0,0263	PbCl <sub>2</sub>
17311			0,104	0,261	0,739		0,00477	0,00503	0,00601	PbCl <sub>2</sub>
17312			2,05	0,566	5,29		0,0291	0,0323	0,0289	PbCl <sub>2</sub>
17313			3,14	3,20	12,74		0,0374	0,0101	0,135	PbCl <sub>2</sub> ·3MgCl <sub>2</sub> .19H <sub>2</sub> O
17314			0,503	2,02	5,09		0,0235	0,0268	0,0245	PbCl <sub>2</sub>
17315			6,39	2,43	17,6		0,00103	0,000124	0,284	PbCl <sub>2</sub> ·3MgCl <sub>2</sub> .19H <sub>2</sub> O
17316	0,0502			0,0552	0,186		0,0128	0,0123	0,0133	PbCl <sub>2</sub>
17318	0,195			0,454	1,11		0,00526	0,00505	0,00587	PbCl <sub>2</sub>
17319	1,48			0,483	2,46		0,00980	0,00966	0,0105	PbCl <sub>2</sub>
17320	3,10			0,0961	3,32		0,0181	0,0191	0,0201	PbCl <sub>2</sub>
17321	0,196			4,21	8,84		0,110	0,134	0,144	PbCl <sub>2</sub>
17322	0,105			6,20	12,5		0,0124	0,000105	0,00367	PbCl <sub>2</sub> ·3MgCl <sub>2</sub> .19H <sub>2</sub> O
17468				3,57	6,31	0,523	0,110	0,134	0,0519	PbCl <sub>2</sub>
17469				2,89	2,63	1,58	0,00566	0,00320	0,00641	PbSO <sub>4</sub>
17470				5,15	9,58	0,482	0,118	0,145	0,200	PbCl <sub>2</sub> ·3MgCl <sub>2</sub> .19H <sub>2</sub> O
17471				5,12	9,46	0,471	0,0777	0,162	0,228	PbCl <sub>2</sub> ·3MgCl <sub>2</sub> .19H <sub>2</sub> O
17725		0,447			0,127	0,160	2,40E-07	2,60E-07	2,15E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17726		1,26			0,152	0,552	2,28E-07	6,99E-08	8,37E-08	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17727		3,25			2,94	0,157	2,15E-05	3,10E-05	2,20E-05	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17728		1,80			1,05	0,376	5,69E-07	4,32E-07	2,75E-07	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17729		4,74			4,56	0,0908	0,000416	0,000708	0,000582	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17730		1,91			1,81	0,0487	3,41E-05	3,97E-05	3,61E-05	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17731		4,16			3,94	0,111	0,000146	0,000228	0,000176	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17732		4,83			4,67	0,0828	0,000578	0,000954	0,000805	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17733		4,86			4,85	0,0175	0,0131	0,0240	0,0199	PbSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Kursiv: bei Optimierung nicht berücksichtigt, da CaCl<sub>2</sub>-Konzentration über Grenzwert von 4 mol/kg

## 8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse



Mit dem Parametersatz PBX ließen sich Speziesverteilungskurven berechnen, die nur sehr wenig von experimentellen Werten abwichen. Bis zur Konzentration von 1 mol/l Chlorid war zudem eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten von MILLERO und BYRNE /MIL 84/ festzustellen.

Mit beiden neuen Parametersätzen PB0 und PBX wurden Bleilöslichkeitskurven in einfachen Lösungen der ozeanischen Salze berechnet. Es zeigte sich, daß sowohl mit dem komplexfreien Parametersatz PB0 als auch mit dem komplexhaltigen Parametersatz PBX gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht werden konnte. Im Vergleich schnitt der Ansatz mit Komplexen besser ab, besonders bei Lösungen mit sehr hohen Ionenstärken. Nach Berücksichtigung der Komplexbildung sanken die Unterschiede zwischen berechneter und gefundener Bleisättigungskonzentration in den Bereich der Meßgenauigkeit ab. Schwierigkeiten traten nur im System  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  im Bereich sehr kleiner Bleisättigungskonzentrationen ( $<10^{-7}$  mol/kg) auf.

Die neu entwickelten Parametersätze wurden an einer großen Zahl von Mischlösungen getestet, die mehrere ozeanische Salze in einem breit ausgewählten Konzentrationsbereich enthielten. Es ergab sich ein detailliertes Bild, mit dem sich die Stärken und Schwächen der Parametersätze aufzeigen ließen. Bei über 75% der Lösungen betrug die Abweichung zwischen Experiment und Berechnung weniger als 30%. Besonders gut konnten sowohl der komplexfreie als auch der komplexhaltige Ansatz rein chloridische und rein sulfatische, kaliumfreie Lösungen behandeln. Die Bleisättigungen in konzentrierten Mischlösungen mit Chlorid und Sulfat ließen sich mit dem komplexfreien Parametersatz PB0 zuverlässiger berechnen, während der komplexhaltige Ansatz bei konzentrierten chloridischen Lösungen seine Stärken zeigte. Einer näheren Klärung bedürfen in Zukunft die größeren Abweichungen in Systemen mit sehr geringen Bleilöslichkeiten ( $<10^{-6}$  mol/kg) und in einigen Mischsystemen, besonders  $\text{Pb,Mg||Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

## 9 Simulation von Abfallauslaugreaktionen

### 9.1 Grundlagen

#### Auslaugversuche als erweiterter Testfall

Die Anwendung auf Abfall-Lauge-Reaktionen ist der anspruchsvollste Testfall für die aus Laboruntersuchungen an reinen Systemen entwickelten Blei-Parametersätze. Hier zeigt sich, ob es möglich ist, selbst unter erweiterten Randbedingungen mit zusätzlich anwesenden Ionen und saurem bis basischem pH vertrauenswürdige Aussagen über die Entwicklung der Bleisättigungskonzentrationen zu erhalten.

#### Das IfT-Kaskadenauslaugverfahren

Als Grundlage dienten einige bei der GRS durchgeführte Auslaugversuche. In allen Fällen wurden die Abfälle dem IfT-Kaskadenauslaugverfahren unterworfen. Diese Versuchsmethode hat eine möglichst realistische Laborsimulation der Reaktionsprozesse zum Ziel, die in einer Untertagedeponie beim hydrologischen Störfall zwischen Abfällen und eindringenden Salzlaugen eintreten können. Bei dieser Methode werden zur Abfallumsetzung natürlich auftretende hochsalinare Salzlaugen eingesetzt, wie sie typischerweise in Kalisalzstöcken auftreten. Zwei Gleichgewichtslösungen stehen hierbei im Vordergrund:

- IP9-Lösung, die in Steinsalzformationen auftritt. Sie steht im Gleichgewicht mit den Mineralen Halit ( $\text{NaCl}$ ), Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Glauberit ( $\text{NaCa}(\text{SO}_4)_2$ ), Polyhalit ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Syngenit ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ihre Hauptbestandteile sind Natrium und Chlorid.
- IP21-Lösung, die sich bei Anwesenheit von Kalisalzen bildet. Sie steht im Gleichgewicht mit Halit ( $\text{NaCl}$ ), Carnallit ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Kainit ( $\text{KMgClSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$ ), Sylvin ( $\text{KCl}$ ) und Polyhalit ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ihre Hauptbestandteile sind Magnesium und Chlorid.

Abfall und Salzlauge werden in besonderen Auslauggefäßen vermischt und einige Tage unter Stickstoffatmosphäre geschüttelt. Das überstehende Eluat wird filtriert und in

einer Folgekaskade mit neuem Abfall vermengt. Hierdurch gelingt es, die Abfall-Lauge-Umsetzung in einzelne Reaktionsetappen mit definiertem Abfall-Lauge-Verhältnis aufzuteilen, die einzeln analysiert werden können. Näheres zur Versuchsmethodik ist bei HAGEMANN /HAG 95/ sowie HERBERT und MÖNIG /HER 96/ zu finden.

### **Berücksichtigte Auslaugversuche**

Die in dieser Arbeit simulierten Auslaugversuche wurden mit Abfällen durchgeführt, die zur Deponierung in Untertagedeponien vorgesehen sind (Übersicht Tabelle 9.1). Die Darstellung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse sind an anderer Stelle zu finden und werden hier nicht weiter ausgeführt (siehe HERBERT und MÖNIG /HER 96/, HERBERT et al. /HER 99/).

**Tabelle 9.1:** Simulierte Abfallauslaugversuche

GRS-Versuchsnummer	Eingesetzter Abfall	Eingesetzte hochsalinare Lösung	Datenquelle	EQ6-Rechenmodus
EVA 16	lft96, Flugstaub aus der Glasindustrie	IP-9	/HER 96/	Offenes System
EVA 19	lft96	IP-21	/HER 96/	Titration
EVA 51	CA 30 Filterstaub aus Sondermüllverbrennungsanlage	IP-9	/HER 99/	Titration
EVA 87	CA 302 Elektrofilterstaub aus der Sondermüllverbrennungsanlage Ebenhausen	IP-21	/HER 99/	Offenes System
EVA 135	CA 302	IP-9	/HER 99/	Offenes System

### **Reaktionspfadberechnungen mit dem geochemischen Rechenprogramm EQ3/6**

Für die rechnerische Simulation von Abfall-Lauge-Reaktionen stand das geochemische Programmpaket EQ3/6 zur Verfügung. Es hat als Instrument der geochemischen Modellierung weite Verbreitung bei Reaktionspfadberechnungen gefunden. Kern der in dieser Arbeit verwendeten Programmodule ist die Implementierung des PITZER-Modells zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten. Für die im Folgenden vorgestellten Berechnungen wurde auf den Parametersatz von HARVIE et al. /HAR 84/ zurückgegriffen, der um PITZER-Koeffizienten für Zink (/HAG 95/, siehe auch S. 149), Cadmium (/HER 96/) und Blei (diese Arbeit: PB0 oder PBX) erweitert worden war. Eine

genauere Beschreibung des Programms und der Anwendungsmöglichkeiten lässt sich an anderer Stelle finden (z.B. WOLERY /WOL 92a/; WOLERY und DEVELER /WOL 92b/; HERBERT und MÖNIG /HER 96/). Soweit möglich wurden alle EQ3/6-Rechnungen im Modus des offenen Systems durchgeführt, welcher der schrittweisen Umsetzung der Eluate mit neuen Abfallmengen am nächsten kommt. Neugebildete oder gesättigte Festphasen werden dabei aus dem System entfernt. Bei zwei Versuchen (EVA 19 und EVA 51) blieb die Simulation frühzeitig "hängen" und konnte nur durch einen Übergang zum Titrationsmodus weitergeführt werden. Hier werden dem Reaktionsgemisch schrittweise neue Feststoffmengen hinzugefügt. Feste Reaktionsprodukte bleiben im System.

### **Abfall und Modellabfall**

Bei den Simulationsrechnungen kann man bei der Definition des eingesetzten Modellabfalls nicht von den analytisch bestimmten Elementgesamtkonzentrationen ausgehen. Es sind einige Korrekturen vorzunehmen, weil

- die realen Abfälle weitaus mehr Elemente enthalten, als mit den derzeit zur Verfügung stehenden Parametersätzen berücksichtigt werden können
- nur ein Teil des Gesamtelementgehalts tatsächlich reaktionsfähig ist. Es liegen häufig Anteile vor, die von einer chemisch weitgehend resistenten Matrix zurückgehalten werden. Bei Elementen, für die EQ3 in den Eluaten der ersten Kaskade mit EQ3 keine Sättigung berechnet hatte, wurden Auslaugraten bestimmt, die das Verhältnis zwischen mobilisierbaren und im Abfall vorhandenen Elementgehalten ausdrücken. Die Modellabfälle enthalten dann entsprechend korrigierte Substanzmengen.
- der Ladungsausgleich sichergestellt sein muß.

In den EQ3/6-Eingabedateien erscheint der Modellabfall als Gemenge einfacher Metallsalze, deren Verhältnisse zueinander über relative Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_i$  definiert werden. Dies ist ein rein formaler Ansatz, der nichts mit tatsächlichen Abfallphasen oder Auflösungsgeschwindigkeiten zu tun hat. Als Zahlenwerte für  $r_i$  werden sinnvollerweise die Anteile (in mol) der Metallsalze in einem Kilogramm Abfall herangezogen. In diesem Fall entspricht ein Reaktionsfortschritt von  $z_i=1$ , wie er von EQ3/6 angegeben wird, der Umsetzung von einem Kilogramm Modellabfall mit einer Menge

Ausgangslösung, die ein Kilogramm Wasser enthält. Über diesen Weg ist eine Korrelation zwischen experimentellem Ansatz und berechnetem Reaktionsfortschritt möglich.

## 9.2 Charakterisierung des Abfalls IfT96

### Zusammensetzung von Abfall und Simulationsabfall IfT 96

Der Abfall IfT 96 war ein Rauchgasreinigungsrückstand aus der Glasindustrie. Er bestand größtenteils aus Natriumsulfat (>80 Gewichts-%). Als die wichtigsten Nebenbestandteile traten Kalium, Calcium, Magnesium, Silizium und Aluminium auf. In unterschiedlichem Maße waren Schwermetalle und andere toxische Substanzen beigegeben, wobei Blei, Arsen und Zink am stärksten vertreten waren (/HER 96/; Tabelle 9.2).

**Tabelle 9.2:** Zusammensetzung des Abfalls und des Modellabfalls IfT96

Element	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Gehalt im Abfall [mol/kg]	Auslaugbarkeit nach einer Kaskade	Gehalt im Modellabfall [mol/kg]	Minerale im Modellabfall [mol/kg]
Na	251000	10,9		10,9	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5,45)
K	22100	0,565		0,56	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,28)
Mg	1720	0,0709		0,071	MgSO <sub>4</sub> (0,071)
Ca	5050	0,126		0,13	CaSO <sub>4</sub> (0,13)
Cl	0	0		0	
S (als SO <sub>4</sub> )	193000 (578000)	6,01		6,128	
Cd	104	0,000925	0,56 (IP-9) 0,35 (IP-21)	0,00051 (IP-9)/ 0,00032 (IP-21)	CdSO <sub>4</sub> (0,00051: IP-9; 0,00032: IP-21)
Zn	3370	0,0516	0,33 (IP-9) 0,36 (IP-21)	0,017 (IP-9)/ 0,019 (IP-21)	ZnSO <sub>4</sub> (0,17: IP-9; 0,019: IP-21)
Pb	36600	0,177		0,18	PbSO <sub>4</sub> (0,18)
Al	5610			-	
As	1920			-	
Si (als SiO <sub>2</sub> )	13900 (45500)			-	
Zr	2000			-	
H <sub>2</sub> O	1680				
Weitere Elemente	9360				
Summe	964000				

Für die Simulation wurde der Abfall formal aus sieben Sulfaten der Elemente Na, K, Mg, Ca sowie der drei Schwermetalle Pb, Zn und Cd zusammengestellt. Für die Ele-

mente Zink und Cadmium wurden die jeweiligen Auslaugbarkeiten nach einer Kaskade berücksichtigt. Für alle anderen Elemente wurden die im Abfall nachgewiesenen Mengen übernommen. Sulfat erhielt zum Zwecke des Ladungsausgleiches einen leicht höheren Wert als analytisch beobachtet. Die EQ3/6-Rechnungen ließen sich nur bei der Auslaugung mit IP9-Lösung im Modus des offenen Systems durchführen.

### **9.3 Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP9 Lösung**

#### **Konzentrationsentwicklung von Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid und Sulfat**

HAGEMANN /HAG 95/ sowie HERBERT und MÖNIG /HER 96/ führten bereits Simulationen für diese Abfallauslaugung durch. Nach der Einbeziehung von Bleiwechselwirkungskoeffizienten konnten die bereits geringen Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten Hauptelement-Konzentrationen nochmals verkleinert werden. Mit den Parametersätzen PB0 und PBX ließen sich dabei jeweils gleiche Konzentrationsverläufe erhalten. Die Entwicklung der Ionen Na, K, Cl und  $\text{SO}_4$  wurde sowohl im Verlauf als auch bezüglich der absoluten Konzentrationen gut nachvollzogen (Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2). Besonders gut war die Übereinstimmung bei den Elementen Cl und Na. Abgesehen von Abweichungen in den ersten Kaskaden traf diese Aussage auch auf K und  $\text{SO}_4$  zu. Die Magnesiumkonzentration stieg in der Simulation schneller an als experimentell beobachtet. Es ist daher anzunehmen, daß die Abfallmatrix einen Teil des Magnesiums zurückgehalten hat.

#### **Konzentrationsentwicklung von Cadmium und Zink**

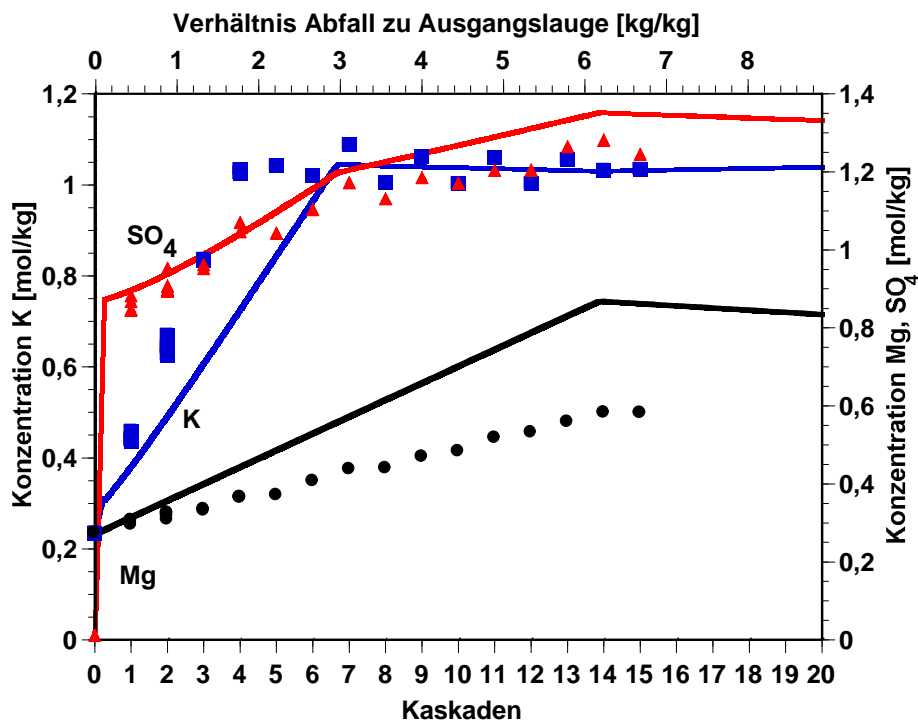
Cadmium und Zink reicherten sich mit zunehmender Kaskadenzahl in den Eluat an. Die experimentellen Konzentrationsanstiege waren ungebrochen linear, was darauf hinwies, daß keine cadmium- oder zinkhaltigen Festphasen gebildet wurden. Die Simulation bestätigte den Reaktionsverlauf und ermittelte Konzentrationen, die gut bis sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmten.

#### **Konzentrationsentwicklung von Blei**

Die Blei-Konzentration stieg in den ersten beiden Kaskaden zunächst auf etwa 0,003 bis 0,004 mol/kg an, sank dann aber ab der dritten Kaskade auf konstante Werte zwischen 0,0015 bis 0,002 mol/kg ab (Abbildung 9.4). Die Simulation mit dem Parameter-

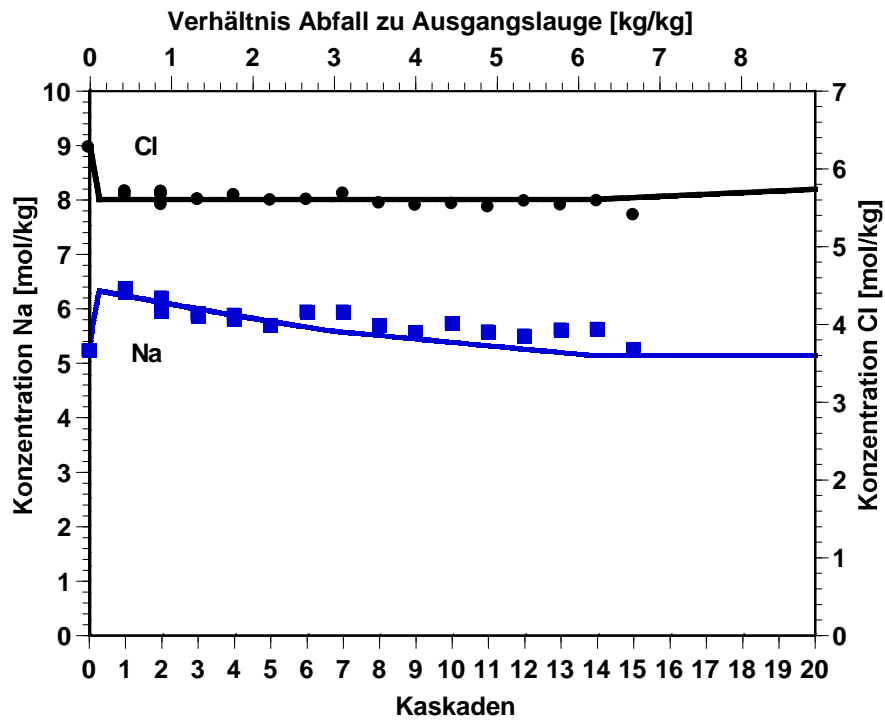
satz von HAGEMANN /HAG 95/ führte zu Sättigungskonzentrationen, die zum Teil das Hundertfache der Meßwerte erreichten.

Berechnungen mit den Parametersätzen PB0 und PBX führten bei den ersten beiden Kaskaden zu etwa vier bis sechs mal höheren Konzentrationen. Testrechnungen ergaben, daß eine salpetersaure Verdünnung von Elutionslösungen dieser ersten Kaskaden auf 1:10 bis 1:100 (wie in den Versuchsvorschriften vorgesehen) eine Übersättigung der Lösungen an Bleisulfat oder Palmierit bewirken konnte. Es ist nicht auszuschließen, daß ein Teil des Bleis im Verlaufe der Probenaufbereitung ausfiel. Dafür sprechen auch die zum Teil stark streuenden Meßwerte für Blei. Die mit PBX berechneten Werte stimmten für den weiteren Reaktionsverlauf mit den Experimenten sehr gut überein, die Abweichungen betrugen weniger als 30%. Ohne Berücksichtigung von Komplexen (PB0) wurden hingegen etwa 80% zu hohe Sättigungskonzentrationen erhalten. Als bleihaltiger Bodenkörper trat in allen Kaskaden sowohl in den Simulationen als auch im Experiment Palmierit ( $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) auf.

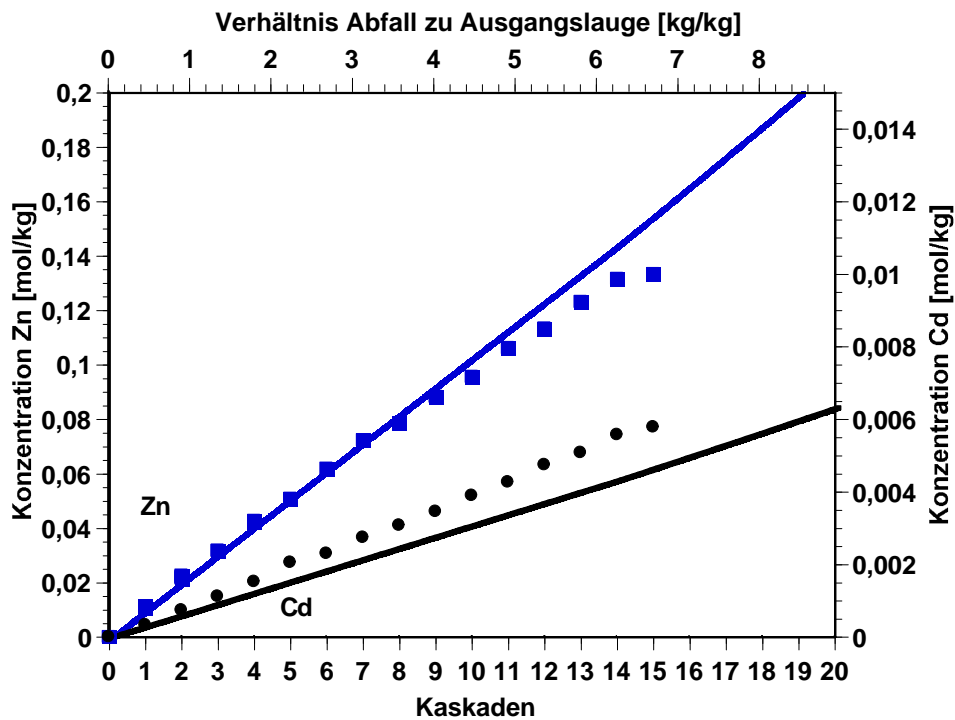




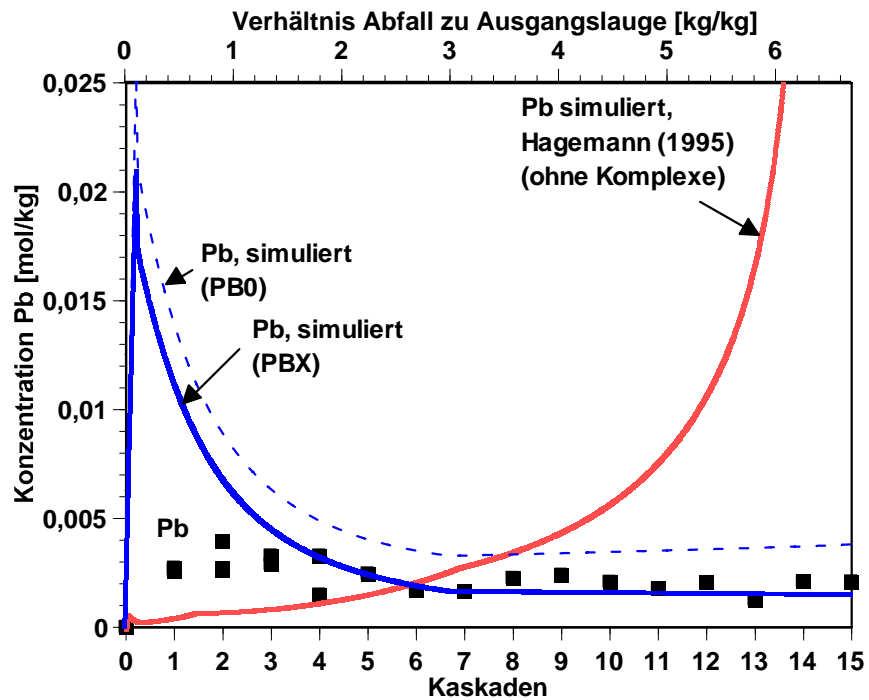
**Abbildung 9.1:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP9-Lösung. Entwicklung der Gehalte an K, Mg und SO<sub>4</sub>. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.2:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP9-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Na und Cl. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.3:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP9-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Zn und Cd. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.4:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP9-Lösung. Entwicklung des Gehalts an Pb. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.

## 9.4 Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP21-Lösung

### Konzentrationsentwicklung von Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid und Sulfat

Ebenso wie beim vorherigen Auslaugversuch konnte auch bei der Auslaugung mit IP-21-Lösung eine gute Übereinstimmung zwischen Meß- und Simulationsdaten festgestellt werden (Abbildung 9.5ff.), wobei die berechneten Konzentrationsentwicklungen bei Verwendung der Parametersätze PB0 und PBX wiederum gleich waren. Die Differenzen betrugen ab der fünften Kaskade jeweils zwischen 2% und 18%, wobei erneut bei Magnesium die größten Abweichungen auftraten. Zwischen der zweiten und der sechsten Kaskade stieg die Kaliumkonzentration in der Rechnung nicht so schnell an wie im Experiment, erreichte aber bei der siebten Kaskade das im Versuch beobachtete Niveau.

### Konzentrationsentwicklung von Cadmium und Zink

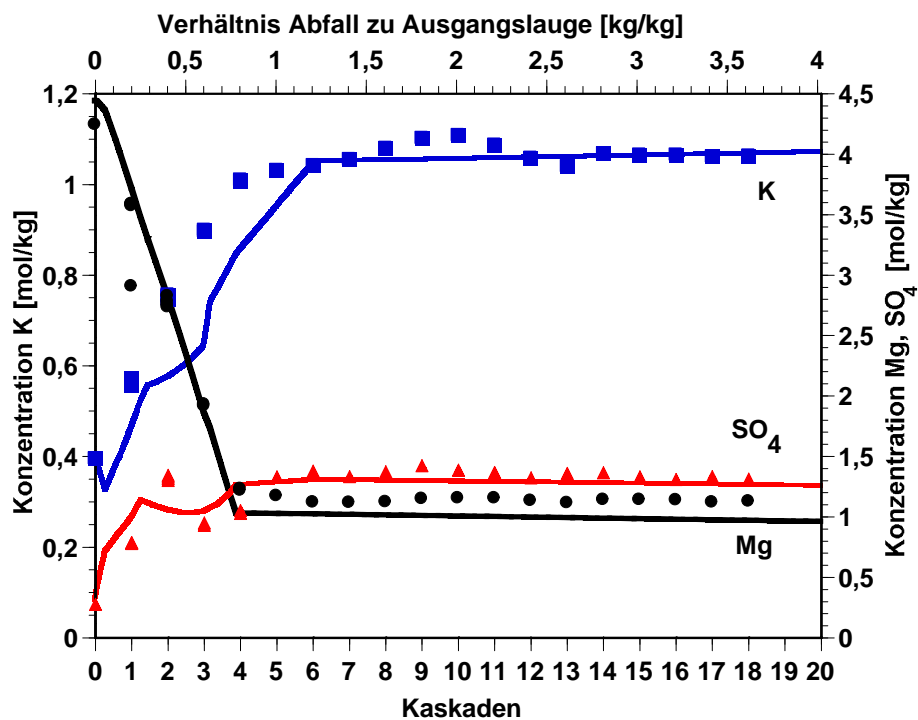
Die experimentellen Konzentrationen von Cadmium und Zink stiegen mit der Kaskadenzahl kontinuierlich an. Die Simulationen mit den Parametersätzen PB0 und PBX vollzogen diese Entwicklung gut nach, für Zink allerdings nur bis zur vierten Kaskade (Abbildung 9.7), wo die experimentelle Zn-Konzentrationskurve spürbar abflachte. Bei dieser Kaskade trat Sättigung an Thenardit ein, einem Hauptbestandteil des Abfalls IfT96. Weiteres zur Reaktionslösung hinzugefügtes Thenardit dürfte sich dann nicht mehr auflösen, so daß die darin enthaltenen Elemente, wie möglicherweise Zink, nicht mehr freigesetzt werden konnten. Beim chemisch ähnlichen Cadmium trat dieser Knick nicht auf, woraus zu schließen war, daß Cadmium und Zink in den Phasen des Abfalls unterschiedlich verteilt waren. Solche Effekte lassen sich mit einer Simulation zur Zeit nicht erfassen.

### Konzentrationsentwicklung von Blei

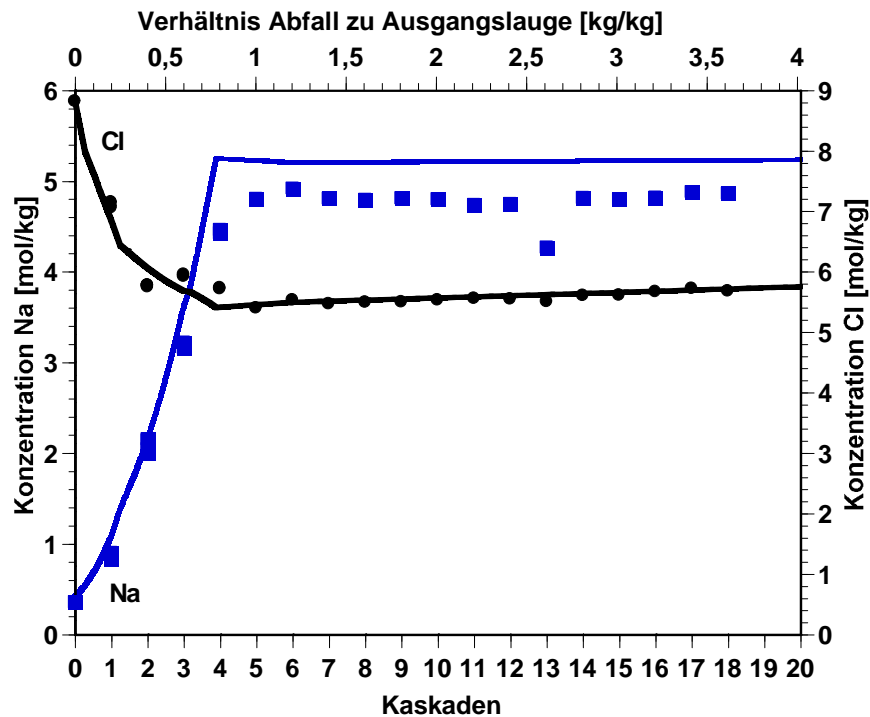
Nach einem kurzen Konzentrationsanstieg in der ersten Kaskade auf 0,005 mol/kg fiel die Bleikonzentration bereits ab der zweiten Kaskade wieder ab und pendelte sich im weiteren Elutionsverlauf auf Werte um 0,001 mol/kg ein. Mit dem Parametersatz aus HAGEMANN /HAG 95/ war eine Simulation dieser Abfallauslaugung nicht möglich. In Abbildung 9.8 ist zu erkennen, daß die berechnete Bleisättigung weit über das beo-

bachtete Maß anstieg. Nach geringem Reaktionsumsatz brach die Rechnung ab, weil die beteiligten Aktivitätskoeffizienten sinnlose Größenordnungen erreichte.

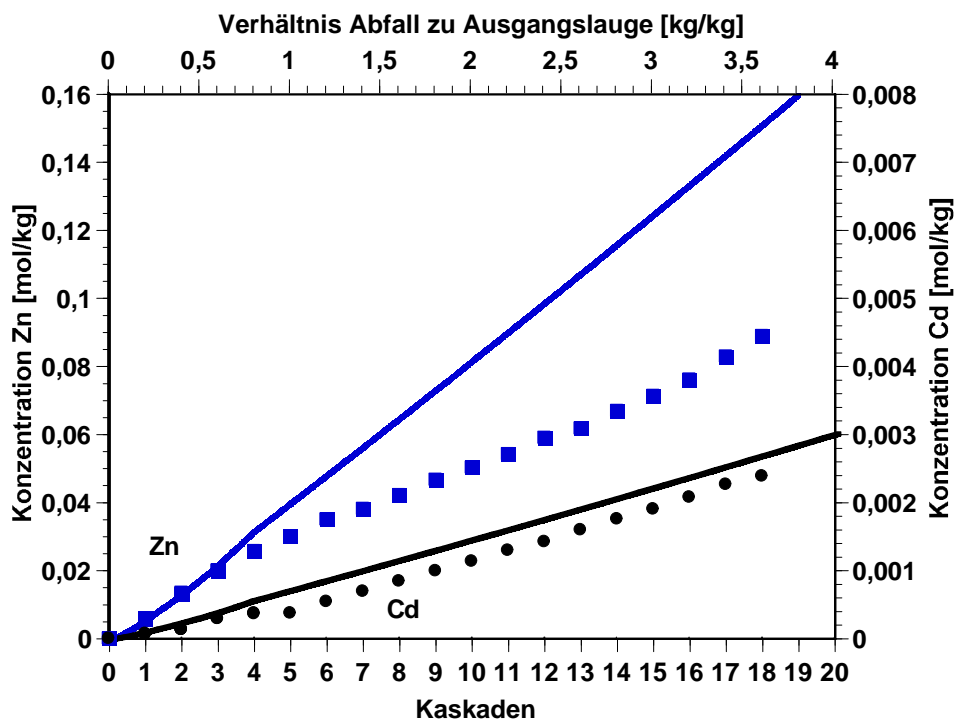
Mit den beiden neuen Parametersätzen ist eine vollständige Reaktionsrechnung hingegen machbar geworden. Der anfängliche Konzentrationsanstieg wurde bei beiden Simulationen richtig erhalten, fiel jedoch um Faktor vier bis fünf zu hoch aus. Der weitere Reaktionsverlauf war mit PB0 und PBX ähnlich, allerdings gegeneinander verschoben. Während die Bleikonzentrationen bei Verwendung des komplexhaltigen Ansatzes nur um etwa 75% von den Meßwerten abwichen, lag die Bleilöslichkeitskurve der Simulation mit PB0 um etwa 150% über den experimentellen Daten.



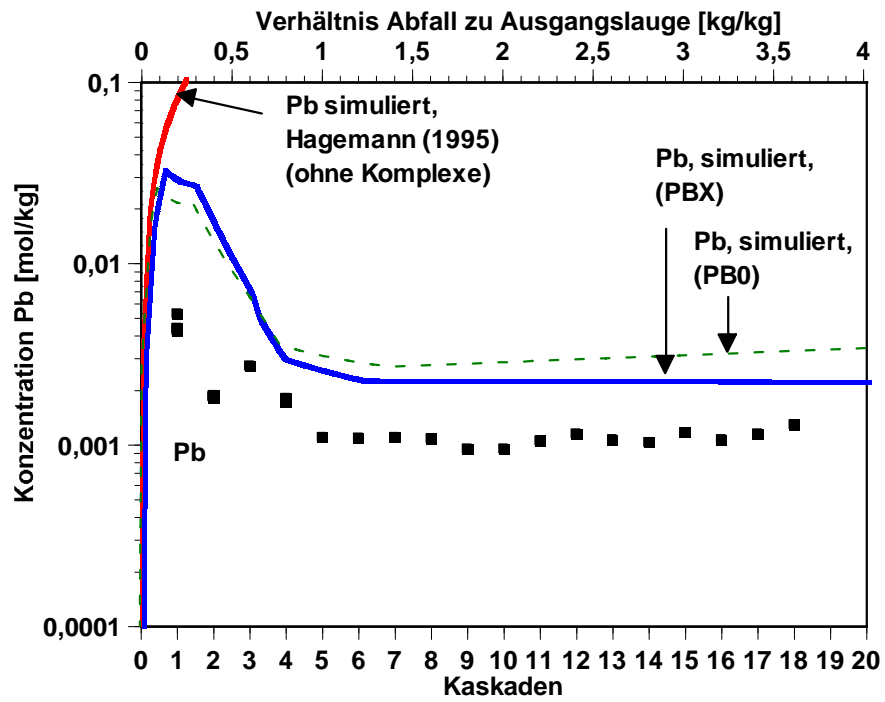
**Abbildung 9.5:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP21(Q)-Lösung. Entwicklung der Gehalte an K, Mg,  $\text{SO}_4$ . Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.6:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP21(Q)-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Na, Cl. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.7:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP21(Q)-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Zn, Cd. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.8:** Auslaugung des Abfalls IfT96 mit IP21(Q)-Lösung. Entwicklung des Gehalts an Pb. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.

## 9.5 Charakterisierung des Abfalls CA30

### Herkunft und Zusammensetzung

Beim Abfall CA30 handelte es sich um den Filterstaub einer Sondermüllverbrennungsanlage. Seine wesentlichen Bestandteile waren Natrium, Kalium, Chlorid, Sulfat und Zink. Sie machten über 77 % des Abfalls aus. Daneben waren erhöhte Gehalte an Blei und Kupfer festzustellen. (Tabelle 9.3) (HERBERT und MÖNIG /HER 96/).

### Modellabfall CA30

Bei der Zusammenstellung des Modellabfalls wurden die Ionen Na, K, Mg, Ca, Cl, SO<sub>4</sub>, Cd, Zn und Pb in Form ihrer Sulfate, z.T. auch ihrer Chloride einbezogen. Bei Zink wurde zusätzlich die Auslaugbarkeit nach einer Kaskade berücksichtigt.

**Tabelle 9.3:** Zusammensetzung des Abfalls CA30

	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Gehalt im Abfall [mol/kg]	Gehalt im Modellabfall [mol/kg]	Minerale im Modellabfall [mol/kg]
Na	91750	3,991	3,991	NaCl (2,765), Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,613)
K	41780	1,068	1,068	KCl (1,068)
Mg	4330	0,178	0,178	MgSO <sub>4</sub> (0,178)
Ca	5960	0,149	0,149	CaSO <sub>4</sub> (0,149)
Cl	135900	3,883	3,833	
S (als SO <sub>4</sub> )	100800 (301900)	3,143	3,087	
Cd	196	0,00174	0,00174	CdSO <sub>4</sub> (0,00174)
Pb	23740	0,115	0,115	PbSO <sub>4</sub> (0,115)
Zn	202600	3,098	2,03	ZnSO <sub>4</sub> (2,03) <sup>a</sup>
Al	3350	0,124	-	
Cu	13600	0,214	-	
Fe	7560	0,135	-	
P (als PO <sub>4</sub> )	2190 (6720)	0,0707	-	
Si (als SiO <sub>2</sub> )	7120 (15200)	0,254	-	
Ti	5870	0,123	-	
Zr	1690	0,0185	-	
Weitere Elemente	6229			
Gesamt	868375			

<sup>a</sup> Auslaugbarkeit nach einer Kaskade berücksichtigt (0,655)

## 9.6 Auslaugung des Abfalls CA30 mit IP9-Lösung

### Konzentrationsentwicklung von Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid und Sulfat

Bei diesem Auslaugversuch wurden die experimentellen Konzentrationen nur bis zur vierten Kaskade befriedigend bei der Simulation wiedergefunden (Abbildung 9.9ff.). Der weitere Verlauf der simulierten Elementkonzentrationen glich nur in der Tendenz den Auslaugdaten, in der Höhe ergaben sich jedoch z.T. massive Abweichungen. Nur die berechneten Natrium- und Chloridkonzentrationen stimmten bis zur neunten bzw. 17. Kaskade mit dem Experiment überein. Über die 17. Kaskade hinaus ließ sich die Simulation mit EQ3/6 nicht mehr fortführen, weil unsinnige Werte für Aktivitätskoeffizienten erhalten wurden.

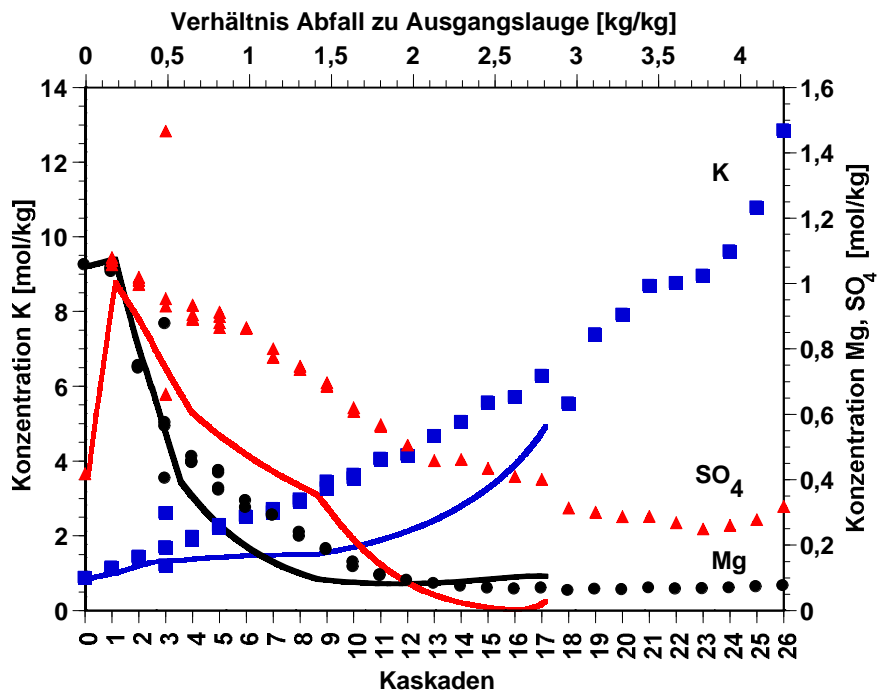
### Konzentrationsentwicklung von Zink und Cadmium

Die Lösungsschemie wurde mit zunehmendem Reaktionsfortschritt von den stark steigenden Zinkkonzentrationen beeinflusst, deren linearer Anstieg gut vorausberechnet wurde. Die Cadmiumgehalte ließen sich ebenfalls gut modellieren.

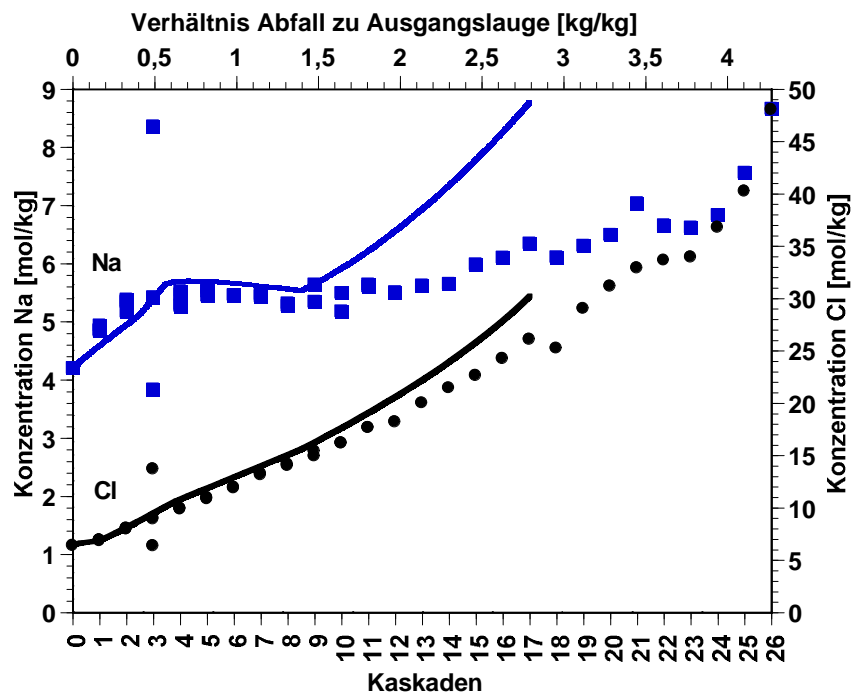
### Konzentrationsentwicklung von Blei

Die Bleientwicklung in den entstandenen Lösungen ließ sich mit den Parametersätzen PBX und PB0 nur bis zu Zinkkonzentrationen von etwa 2 mol/kg zufriedenstellend beschreiben. Nur bis zu diesem Grenzwert waren sowohl PBX als auch PB0 auch in reinen Zinkchloridlösungen anwendbar. Darüber hinaus wurden zunächst viel zu kleine, später zu große Sättigungen berechnet. Offensichtlich lassen sich die Bleiparametersätze auf konzentrierte, stark zinkhaltige Mischlösungen nicht anwenden.

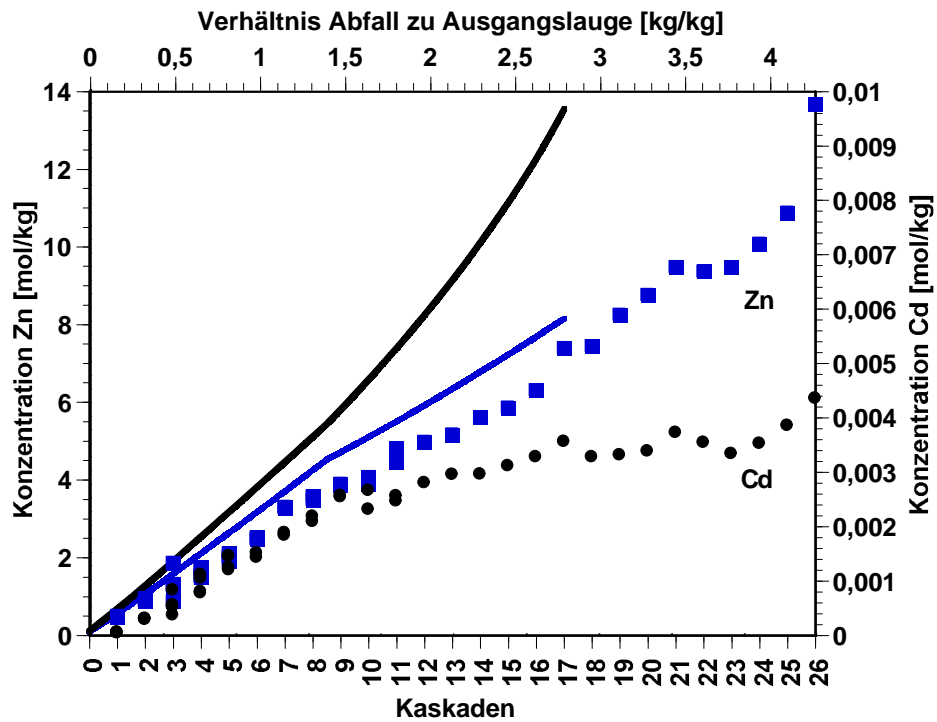




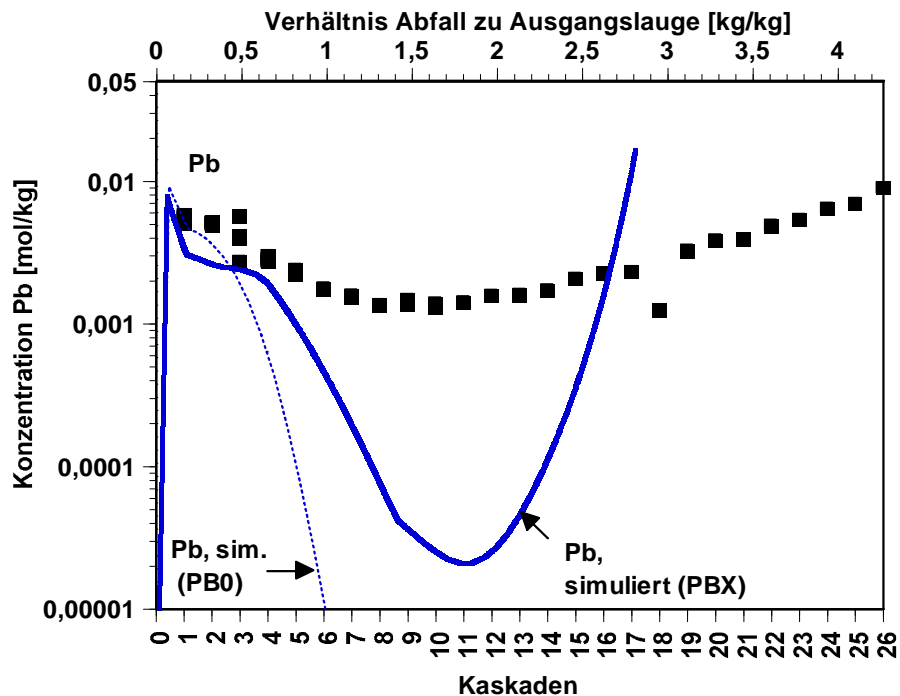
**Abbildung 9.9:** Auslaugung des Abfalls CA30 mit IP9 (NaCl)-Lösung. Entwicklung der Gehalte an K, Mg und  $\text{SO}_4$ . Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.10:** Auslaugung des Abfalls CA30 mit IP9 (NaCl)-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Na und Cl. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.11:** Auslaugung des Abfalls CA30 mit IP9(NaCl)-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Zn und Cd. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.12:** Auslaugung des Abfalls CA30 mit IP9 (NaCl)-Lösung. Entwicklung des Gehalts an Pb. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.

## 9.7 Charakterisierung des Abfalls CA302

### Zusammensetzung von Abfall und Modellabfall CA302

Beim Abfall CA302 handelte es sich um einen Elektrofilterstaub einer Sondermüllverbrennungsanlage. Seine wesentlichen Bestandteile waren Na, K, Mg, Ca, K, Cl, SO<sub>4</sub> und Zn. An Schwermetallen traten vor allem Pb, Cu und Sn hervor. Die Analyse des Abfalls CA302 (Tabelle 9.4) ergab ein großes Ladungsungleichgewicht. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der Metalle als Oxid vorlag, z.B. als MgO oder PbO oder in oxidhaltigen Verbindungen mit Al, B oder Ti. Ein entsprechender Nachweis fehlte aber. Die Ionenbilanz wurde mit Sulfat ausgeglichen. Der Modellabfall setzte sich - wie bei IfT96 - aus Metallsulfaten (Metall = Na, K, Mg, Ca, Zn, Pb) sowie aus Natriumchlorid zusammen. Für Zink wurde die jeweilige Auslaugrate nach einer Kaskade berücksichtigt.

**Tabelle 9.4:** Zusammensetzung des Abfalls CA302

Element	Gehalt im Abfall [mg/kg]	Gehalt im Abfall [mol/kg]	Gehalt im Modellabfall [mol/kg]	Minerale im Modellabfall [mol/kg]
Na	102000	4,437	4,43	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,78) NaCl (0,87)
K	119200	3,049	3,04	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,52)
Mg	6914	0,2845	0,284	MgSO <sub>4</sub> (0,284)
Ca	47150	1,176	1,18	CaSO <sub>4</sub> (1,18)
Cl	30940	0,8726	0,87	
S (als SO <sub>4</sub> )	92070 (275800)	2,871	5,0116 (IP21) 4,9396 (IP9)	
Zn	36590	0,5597	0,195 (IP21) 0,123 (IP9)*	ZnSO <sub>4</sub> (0,195, IP21) (0,123, IP9)
Pb	10900	0,05260	0,0526	PbSO <sub>4</sub> (0,0526)
Fe	28200	0,5051	-	
B	26670	2,467	-	
Al	22300	0,8276	-	
Ti	10080	0,2105	-	
Ba	4730	0,03444	-	
Cu	2720	0,04280	-	
Sn	2040	0,0171	-	
Cr	1256	0,02416	-	
Weitere Elemente	3385			
Gesamt	730900			

)\* nach Berücksichtigung der Auslaugrate nach einer Kaskade von 0,348 (IP21) bzw. 0,219 (IP9)

## 9.8 Auslaugung des Abfalls CA302 mit IP21-Lösung

## **Konzentrationsentwicklung von Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid und Sulfat**

Bei den Hauptelementen ließ sich mit beiden Parametersätzen eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit der experimentellen Entwicklung in den Eluat-ten feststellen (Abbildung 9.13 und Abbildung 9.14). Besonders gut gelang die Simulation der Natrium- und der Chloridkonzentrationen (Abbildung 9.14). Bei den Kalium-gehalten erkennt man zwischen der vierten und der elften Kaskade eine starke positive Abweichung bei den berechneten Werten. Etwa ab der sechsten Kaskade traten in der Simulation etwa 25% zu geringe Magnesium- und Sulfatkonzentrationen auf.

## **Konzentrationsentwicklung von Zink**

Im Experiment war anfangs ein fast linearer Anstieg der Zinkkonzentrationen zu beobachten, der von der Simulation nur in den ersten fünf Kaskaden richtig wiedergegeben wurde. Danach fiel die experimentelle Auslaugrate leicht ab, wie an der abflachenden Konzentrationskurve in Abbildung 9.15 zu erkennen ist. Die berechnete Zinkkurve stieg hingegen weiter linear an und erreichte bei der letzten Kaskade etwa 90% zu hohe Werte.

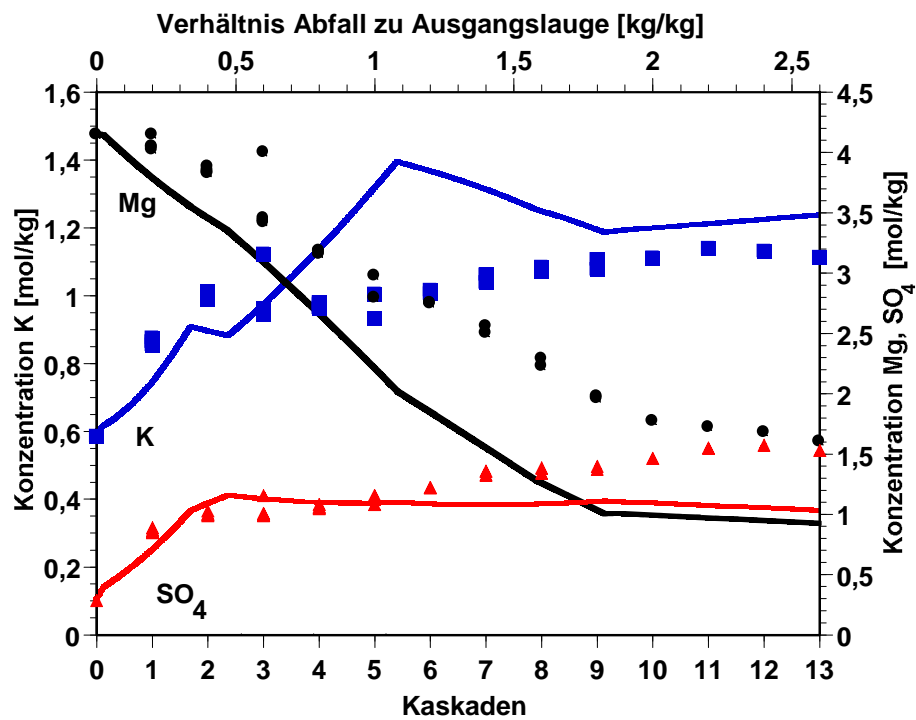
## **Konzentrationsentwicklung von Blei**

Der Konzentrationsanstieg des Bleis in den ersten drei Kaskaden ließ sich in den Simulationsergebnissen mit dem Parametersatz PBX in gleicher Höhe wie bei den Eluat-ten wiederfinden (Abbildung 9.16). Die Verwendung des komplexfreien Ansatzes führte bei der zweiten und dritten Kaskade zu einer etwa 50%igen Überschätzung der Sättigungskonzentration. Während die Bleikonzentrationen in den Eluat-ten der Folgekaskaden in etwa gleich blieben<sup>7</sup>, sanken sie bei beiden Simulationen ab der dritten Kaskade stark ab, weil eine Sättigung der Lösungen an  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  erreicht wurde. Das Gleichbleiben der experimentellen Bleigehalte überraschte, denn die Kalium- und Sulfatkonzentrationen stiegen (Verstärkung der Palmieritbildung) bei gleichzeitig sinkenden Chloridgehalten (schwächere Bleikomplexierung). Es muß ein unberücksichtigter Faktor vorliegen, der löslichkeitsförend für das Blei wirkte (z.B. Komplexbildung mit

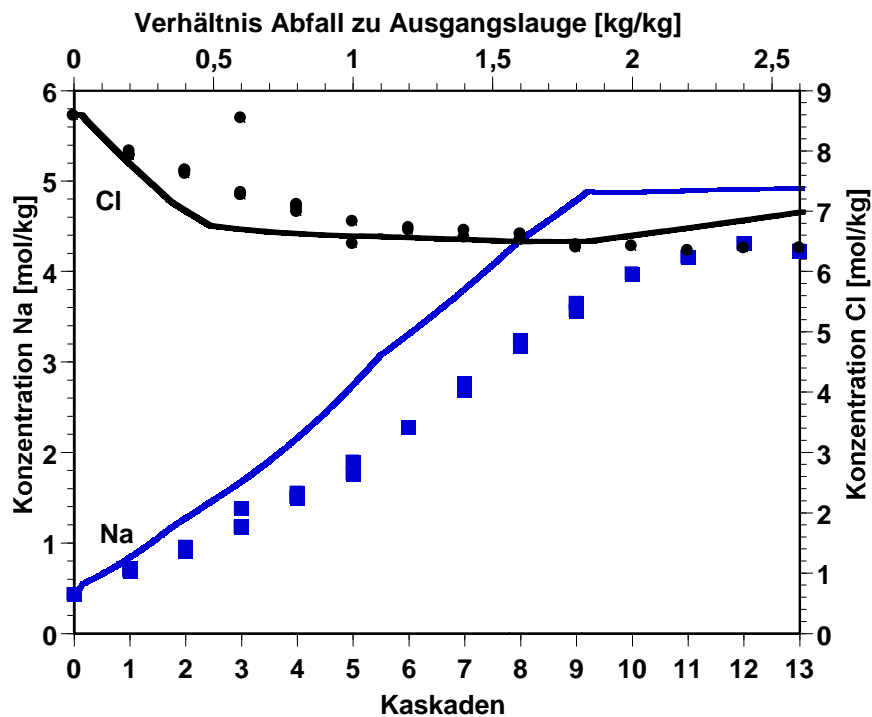
---

<sup>7</sup> Wegen der starken Meßwertstreuung war der genaue Verlauf der Bleikonzentrationen unklar

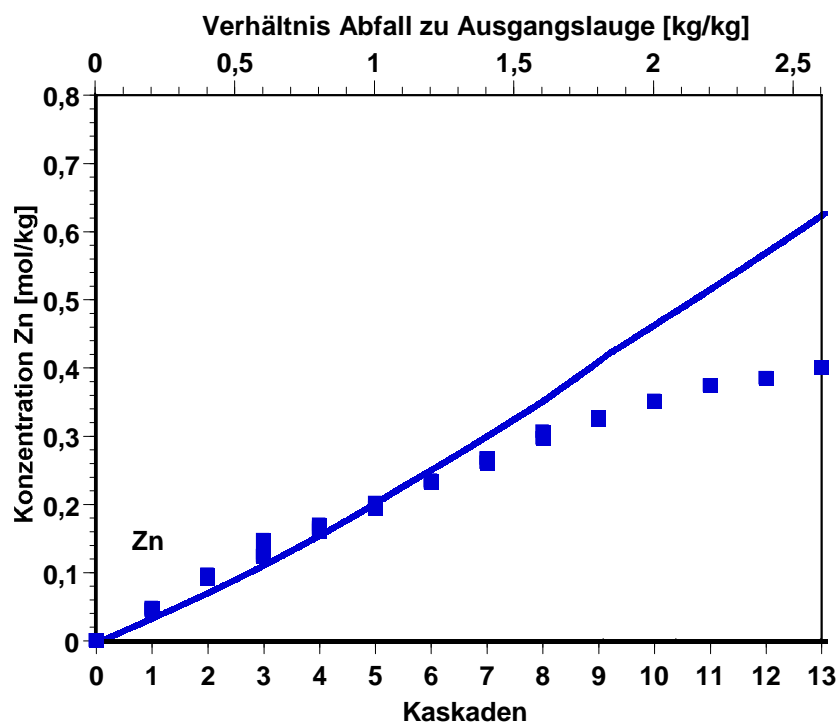
OH<sup>-</sup>). Etwa ab der siebten Kaskade erreichten die Bleikonzentrationen sowohl experimentell als auch rechnerisch ein konstantes Niveau. Mit dem komplexfreien Parametersatz wurden hier 50%, mit dem komplexhaltigen PBX 75% geringere Bleigehalte ermittelt.



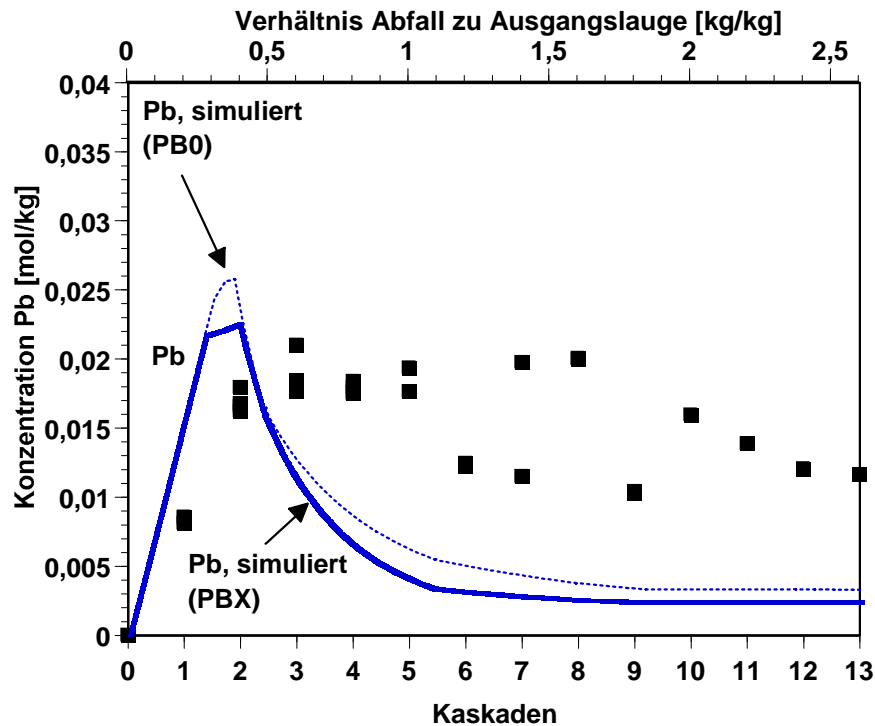
**Abbildung 9.13:** Auslaugung des Abfalls Ca302 mit IP21-Lösung. Entwicklung der Gehalte an K, Mg, SO<sub>4</sub>. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.14:** Auslaugung des Abfalls Ca302 mit IP21-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Na, Cl. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.15:** Auslaugung des Abfalls Ca302 mit IP21-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Zn. Punkte: experimentell, Linie: Simulation.



**Abbildung 9.16:** Auslaugung des Abfalls Ca302 mit IP21-Lösung. Entwicklung des Gehalts an Pb. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.

## 9.9 Auslaugung des Abfalls CA302 mit IP9-Lösung

### Konzentrationsentwicklung von Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid und Sulfat

Mit der EQ3/6-Simulation ließen sich Hauptelement-Konzentrationen berechnen, die zufriedenstellend bis sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmten. So waren nur sehr kleine Abweichungen bei den Kalium-, Sulfat- und Chloridkonzentrationen zu beobachten. Andererseits fiel die berechnete Abnahme der Magnesiumkonzentration zu gering aus, so daß sich die Differenzen zwischen Experiment und Simulation stetig erhöhten und bei der letzten Kaskade fast 40% ausmachten. In äquimolarer Menge traten in den Simulationslösungen bis 15% zu kleine Mengen Natrium auf.

## **Konzentrationsentwicklung von Zink**

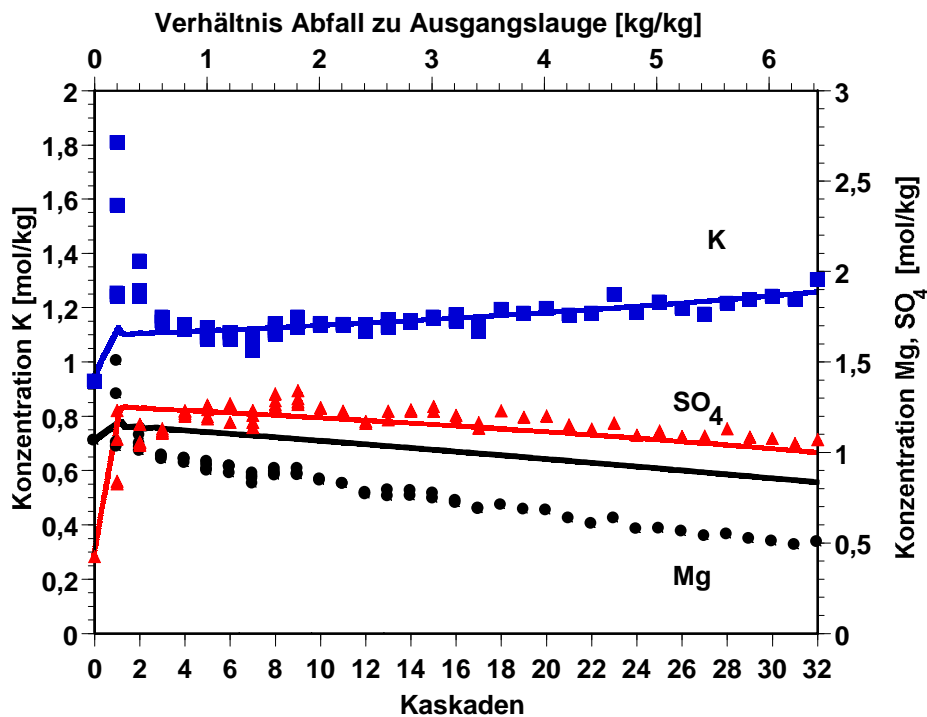
Mit der Simulation ließ sich der lineare Anstieg der Zinkkonzentration bis zur vierten Kaskade sehr gut nachvollziehen. Danach flachte die experimentelle Kurve wie im vorherigen Auslaugversuch ab, während die berechneten Werte unvermindert linear anstiegen. Sie erreichte in der letzten Kaskade etwa das Dreifache des im Versuch beobachteten Niveaus.

## **Konzentrationsentwicklung von Blei**

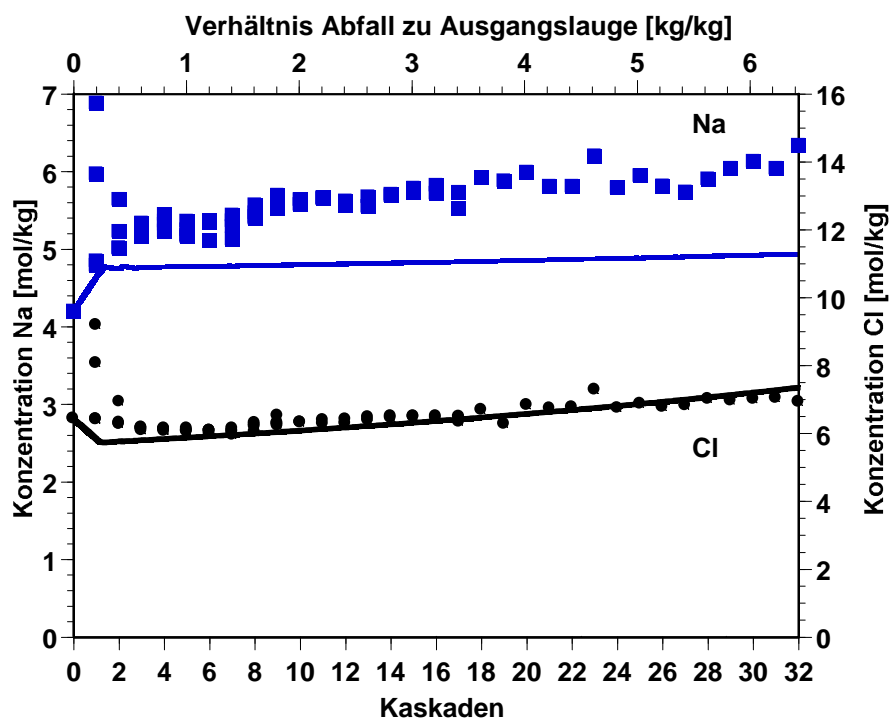
Im Experiment erhielt man zwischen der ersten und der 32. Kaskade einen langsamen, linearen Anstieg der Bleikonzentration von 0,005 bis 0,011 mol/kg (Abbildung 9.19). In den Simulationen mit und ohne Bleikomplexe wurden hingegen konstante Konzentrationen berechnet, die zwischen 50 und 75% unter den experimentellen Ergebnissen lagen. Beim komplexfreien Ansatz sanken die Bleigehalte im letzten Viertel der Kaskaden sogar leicht ab.

Ebenso wie beim vorherigen Auslaugversuch ist die Frage zu stellen, ob die Bleilöslichkeit durch Hydroxokomplexbildung erhöht worden sein kann. Experimentell wurden pH-Werte um 7 erhalten. Aufgrund des derzeitigen Forschungsstandes läßt sich noch nicht abschätzen, ob die Bildung von Hydroxokomplexen bei gleichzeitiger Anwesenheit hoher Chloridgehalte eine ernstzunehmende Rolle spielt. Offensichtlich sehr wichtig ist die Einbeziehung von spezifischen Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen Zink und Blei. Abbildung 9.19 zeigt die stark abdriftende Bleientwicklung, die sich beim Verzicht auf diese Parameter ergab.

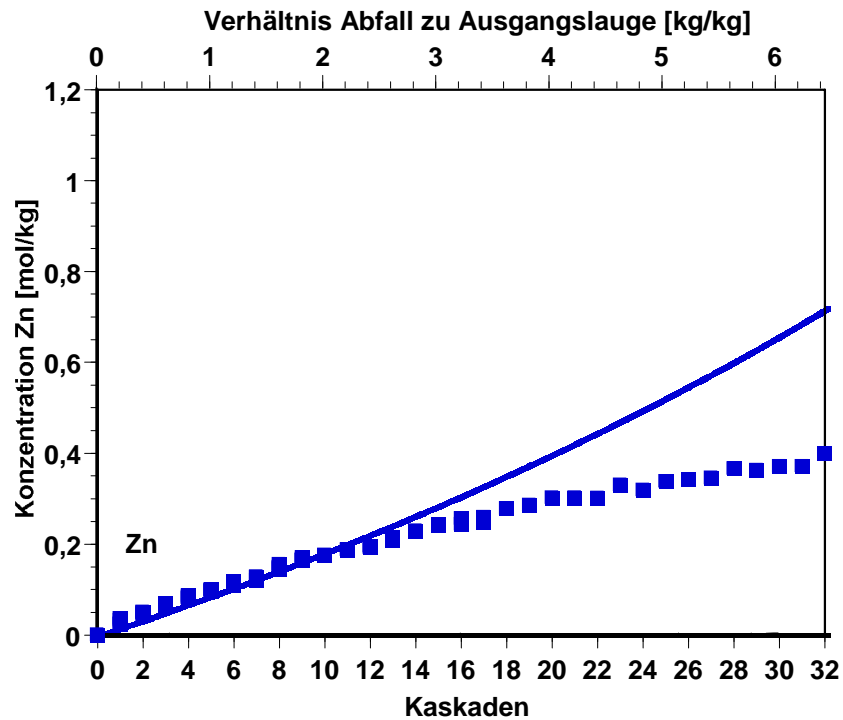




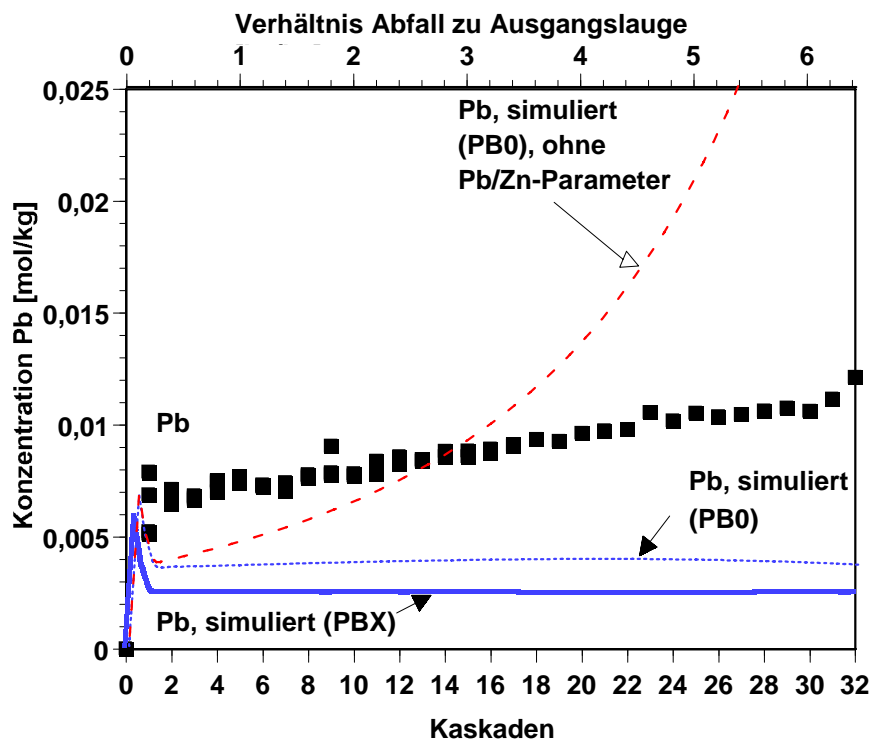
**Abbildung 9.17:** Auslaugung des Abfalls CA302 mit IP9-Lösung Entwicklung der Gehalte an K, Mg, SO<sub>4</sub>. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.18:** Auslaugung des Abfalls Ca302 mit IP9-Lösung Entwicklung der Gehalte an Na, Cl. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.



**Abbildung 9.19:** Auslaugung des Abfalls CA302 mit IP9-Lösung. Entwicklung der Gehalte an Zn. Punkte: experimentell, Linie: Simulation.



**Abbildung 9.20:** Auslaugung des Abfalls Ca302 mit IP9-Lösung Entwicklung des Gehalts an Pb. Punkte: experimentell, Linien: Simulation.

### 9.10 Abschließende Bewertung der neuen Parametersätze für Blei

Abschließend betrachtet ließen sich die Auslaugversuche sowohl mit dem komplexfreien als auch mit dem komplexhaltigen Parametersatz zufriedenstellend bis gut beschreiben. Welcher der beiden Ansätze bei späteren Simulationen verlässlichere Aussagen zulassen wird, war aufgrund der hier vorgelegten Löslichkeitsberechnungen und Simulationen nicht eindeutig zu entscheiden. Aus folgenden Gründen wird die Zukunft aber derjenigen Herangehensweise gehören, die Komplexe explizit berücksichtigt:

1. Der komplexfreie Ansatz ist von Seiten der Parameter "ausgereizt". Die relativ hohen Werte der Pitzer-Koeffizienten beim Parametersatz PB0 zeigen, daß die Anzahl der Wechselwirkungskoeffizienten nicht ausreicht, um die thermodynamischen Eigenschaften des gelösten Bleis hinreichend zu beschreiben. Weitere Koeffizienten läßt das Pitzer-Modell aber nicht zu.
2. Wie in Abbildung 9.20 zu sehen ist, reagierte die Simulation ohne Komplexe (PB0) sehr empfindlich auf den Zuwachs der Zinkkonzentration, wenn keine Wechselwirkungsparameter für Pb/Zn berücksichtigt wurden. Unter ungeeigneten Bedingungen konnte es dazu kommen, daß mit dem Parametersatz PB0 keine Bleisättigung berechenbar war. Die Bleikonzentration stieg dann wie z.B. bei der Simulation mit dem Parametersatz aus HAGEMANN /HAG 95/ (Abbildung 9.4) unendlich an. Solche Effekte waren bei dem Ansatz mit Komplexbildung nicht zu beobachten. Die Berücksichtigung von Komplexen führte zu einem Parametersatz, mit dem sich auch unter erschwerten Bedingungen (sehr hohe  $\text{MgCl}_2$ - oder  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen, zusätzliche Anwesenheit von Zn) weiterhin stabile Bleisättigungen berechnen ließen.
3. Zukünftige Sorptions- und Transportmodelle benötigen explizite Daten zur Komplexbildung, da sich die Eigenschaften von freiem und komplexiertem Blei wesentlich unterscheiden.

## 9.11 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Simulation von Abfallauslaugungen wurde mit beiden neuen Parametersätzen durchgeführt. Als Grundlage dienten verschiedene bei der GRS durchgeführte Abfallauslaugversuche. Mit den neuen Parametersätzen PB0 und PBX ließen sich die Konzentrationsentwicklungen der Ionen der ozeanischen Salze gut bis sehr gut beschreiben. Hinsichtlich der Entwicklung des Bleis war der komplexhaltige Ansatz in zwei Fällen deutlich erfolgreicher. In zwei anderen Fällen zeigten sich bei der Verwendung des komplexfreien Parametersatzes geringere Abweichungen. Nur ansatzweise gelang die Simulation der Bleientwicklung bei der Auslaugung eines stark zinkhaltigen Abfalls, weil die thermodynamische Behandlung stark zinkhaltiger Lösungen noch zu unsicher ist.

Die relativen Differenzen zwischen den experimentellen und den simulierten Bleisättigungskonzentrationen betrugen zwischen -75% und +200%. Da die meisten experimentellen Auslauglösungen ein neutrales bis schwach basisches Milieu aufwiesen, wird es in Zukunft wichtig sein, auch Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen des Bleis mit Hydroxidionen zu entwickeln.

## 10 Zusammenfassung

Die in der Literatur bisher unzureichend beschriebenen Systeme Pb-M-Cl-H<sub>2</sub>O (M=Mg, Ca, Zn) und Pb-M-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (M=Na, K, Mg, Zn) sowie Pb,Na||Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O wurden mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen untersucht. Auf der Grundlage der neu gewonnenen Daten mußten einige in der Literatur postulierte Löslichkeitskurven revidiert werden. Dabei kam es zur Entdeckung zweier bislang nicht beschriebener bleihaltiger Festphasen, PbCl<sub>2</sub>·PbSO<sub>4</sub>·2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und PbCl<sub>2</sub>·3MgCl<sub>2</sub>·19H<sub>2</sub>O. UV-spektroskopische Untersuchungen belegten, daß Blei in konzentrierten chloridischen Lösungen fast ausschließlich in Form anionischer Chlorokomplexe vorliegt. Ein quantifizierbarer Einfluß der vorhandenen Kationen auf die Lage des Komplexgleichgewichts konnte dabei festgestellt werden. Die Auswertung von UV-Spektren bleihaltiger Natriumsulfatlösungen zeigte, daß Blei zwei Sulfatkomplexe des Typs [Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2-2n</sup> bildet. Für die Bildung von gemischten Bleichlorosulfatkomplexen gab es verschiedene experimentelle Hinweise, eine Quantifizierung war aber noch nicht möglich.

Auf der Grundlage von Löslichkeitsmessungen und Speziesverteilungsdaten wurden Löslichkeitskonstanten, Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkungen der Bleispezies mit den Ionen des ozeanischen Systems und Zink berechnet. Dies erfolgte mit Hilfe des thermodynamischen Programmpakets WOTAN, das speziell für diese Arbeit entwickelt wurde. Das Ergebnis waren zwei Parametersätze: Ein erster vernachlässigte die Komplexbildung, ein zweiter berücksichtigte sie explizit.

Mit den neuen Bleiparametersätzen ließen sich sowohl die Komplexverteilungskurven als auch die Löslichkeitskurven bleihaltiger Systeme gut bis sehr gut nachvollziehen. Einzelne Teilsysteme sind zur Zeit schwer modellierbar, besonders solche mit Kaliumsulfat oder mit gleichzeitig hohen Mengen an Chlorid und Sulfat. Sie bedürfen in Zukunft genauerer experimenteller und theoretischer Untersuchung. Erstmals gelang es, die Bleikonzentrationsentwicklung bei Umsetzungen zwischen natürlichen Abfällen und konzentrierten Salzlaugen befriedigend zu simulieren. Beide Parametersätze erwiesen sich als geeignet, wobei der komplexhaltige Ansatz weniger störanfällig gegenüber zusätzlich auftretenden Ionen wie z.B. Zink war.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden somit eine wesentliche Grundlage zur Berücksichtigung von Schwermetallen bei geochemischen Sicherheitsrechnungen.

## 11 Anhang A: Bleisättigungskonzentrationen in Lösungen der ozeanischen Salze

**Tabelle 11.1:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Labornr.	Zusammensetzung der Lösung [mol/kg]		Dichte [kg/l]	Bodenkörper
	$\text{MgCl}_2$	$\text{PbCl}_2$		
16891	0	0,0415	1,0069	$\text{PbCl}_2$
16892	0,00158	0,0390	1,0068	$\text{PbCl}_2$
16893	0,00339	0,0383	1,0067	$\text{PbCl}_2$
16894	0,00875	0,0384	1,0062	$\text{PbCl}_2$
16895	0,0128	0,0337	1,0060	$\text{PbCl}_2$
16896	0,0180	0,0308	1,0057	$\text{PbCl}_2$
16897	0,0342	0,0240	1,0053	$\text{PbCl}_2$
16898	0,0498	0,0188	1,0053	$\text{PbCl}_2$
16899	0,0879	0,0128	1,0068	$\text{PbCl}_2$
16900	0,148	0,0100	1,0097	$\text{PbCl}_2$
16901	0,185	0,00781	1,0123	$\text{PbCl}_2$
16902	0,325	0,00557	1,0237	$\text{PbCl}_2$
16903	0,507	0,00570	1,0361	$\text{PbCl}_2$
16904	0,687	0,00547	1,0476	$\text{PbCl}_2$
16905	0,840	0,00727	1,0601	$\text{PbCl}_2$
16906	1,05	0,00724	1,0724	$\text{PbCl}_2$
16907	1,30	0,00919	1,0900	$\text{PbCl}_2$
16908	1,57	0,00946	1,1082	$\text{PbCl}_2$
16909	1,86	0,0113	1,1272	$\text{PbCl}_2$
16910	1,98	0,0127	1,1368	$\text{PbCl}_2$
16911	2,27	0,0176	1,1563	$\text{PbCl}_2$
16912	2,57	0,0221	1,1717	$\text{PbCl}_2$
16913	2,69	0,0217	1,1815	$\text{PbCl}_2$
16914	2,85	0,0342	1,202	$\text{PbCl}_2$
16915	3,16	0,0426	1,2138	$\text{PbCl}_2$
16916	3,43	0,0664	1,2423	$\text{PbCl}_2$
16917	3,73	0,0830	1,2572	$\text{PbCl}_2$
16918	4,17	0,114	1,2776	$\text{PbCl}_2$
17475	4,55	0,156	1,3091	$\text{PbCl}_2$
17476	4,70	0,172	1,3187	$\text{PbCl}_2 + \text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
16919	4,82	0,172	1,3152	$\text{PbCl}_2 + \text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
17477	4,88	0,139	1,3154	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
16920	5,01	0,102	1,3138	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
17478	5,10	0,0653	1,3141	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
17479	5,21	0,0434	1,3172	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
17480	5,30	0,0306	1,3217	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
17481	5,45	0,0245	1,3244	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
17484	5,67	0,0128	1,3370	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17482	5,69	0,0143	1,3332	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
16921	5,73	0,0124	1,3372	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17483	5,88	0,0108	1,3372	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
16922	6,18	0,0128	1,3375	$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{MgCl}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 11.2:** Bodenkörperanalyse im System  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ : Rohdaten und Mol-verhältnisse

Labornr.-	Lösung		Bodenkörperanalyse				Molverhältnis bez. 1 mol Pb		
	$\text{MgCl}_2$ [mol/kg]	$\text{PbCl}_2$ [mol/kg]	Einwaage [mg]	Volumen [ml]	Pb [mg/l]	Mg [mg/l]	$\text{PbCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
16918	2,85	0,034	226,8	1000	135,00	4,46	1	0,28	2,40
17475	4,55	0,156	130,7	1000	69,45	4,13	1	0,51	3,53
17476	4,70	0,172	256,0	1000	71,85	18,84	1	2,24	13,73
17477	4,88	0,139	200,9	1000	45,68	16,02	1	2,99	19,34
16920	5,01	0,102	268,6	1000	59,31	19,88	1	2,86	21,55
17478	5,10	0,0653	184,2	1000	41,06	15,04	1	3,12	19,66
17479	5,21	0,0434	182,2	1000	40,28	14,93	1	3,16	19,89
17480	5,30	0,0306	198,6	1000	46,75	16,38	1	2,99	17,64
17481	5,45	0,0245	226,8	1000	54,20	18,65	1	2,93	17,19
17484	5,67	0,0128	227,7	1000	15,99	24,79	1	13,22	78,49
17482	5,69	0,0143	202,6	1000	52,33	16,33	1	2,66	15,03
16921	5,73	0,0124	194,0	1000	34,32	17,11	1	4,25	27,11
17483	5,88	0,0108	202,3	1000	6,69	23,06	1	29,38	177,00
16922	6,18	0,0128	253,5	1000	18,61	26,13	1	11,97	77,97

**Tabelle 11.3:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Labornr.	Zusammensetzung der Lösung [mol/kg]		Dichte [kg/l]	Bodenkörper
	$\text{CaCl}_2$	$\text{PbCl}_2$		
16923	0	0,0388	1,0068	$\text{PbCl}_2$
16924	0,000964	0,0375	1,0068	$\text{PbCl}_2$
16925	0,00181	0,0381	1,0067	$\text{PbCl}_2$
16926	0,00519	0,0351	1,0065	$\text{PbCl}_2$
16928	0,0196	0,0279	1,0058	$\text{PbCl}_2$
16929	0,0544	0,0167	1,0061	$\text{PbCl}_2$
16930	0,101	0,0107	1,0088	$\text{PbCl}_2$
16931	0,209	0,00662	1,0173	$\text{PbCl}_2$
16932	0,548	0,00513	1,0462	$\text{PbCl}_2$
16933	0,807	0,00569	1,0688	$\text{PbCl}_2$
16934	0,947	0,00633	1,0786	$\text{PbCl}_2$
16935	1,19	0,00789	1,1013	$\text{PbCl}_2$
16937	1,79	0,0141	1,1474	$\text{PbCl}_2$
16938	1,98	0,0165	1,1614	$\text{PbCl}_2$
16939	2,55	0,0288	1,1996	$\text{PbCl}_2$
16940	3,01	0,0473	1,2329	$\text{PbCl}_2$
16941	4,15	0,134	1,3175	$\text{PbCl}_2$
16942	5,49	0,264	1,3969	$\text{PbCl}_2$
16943	7,65	0,429	1,5041	$\text{PbCl}_2$
16944	7,78	0,400	1,5120	$\text{PbCl}_2$

**Tabelle 11.4:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Labornr.	$\text{ZnCl}_2$ [mol/kg]	$\text{PbCl}_2$ [mol/kg]	Dichte [kg/l]	Bodenkörper
16945	0	0,0372	1,0060	$\text{PbCl}_2$
16946	0,00115	0,0366	1,0062	$\text{PbCl}_2$
16947	0,00235	0,0364	1,0061	$\text{PbCl}_2$
16948	0,00596	0,0349	1,0064	$\text{PbCl}_2$
16949	0,00921	0,0333	1,0064	$\text{PbCl}_2$
16950	0,0102	0,0308	1,0064	$\text{PbCl}_2$
16951	0,0190	0,0277	1,0065	$\text{PbCl}_2$
16952	0,0286	0,0237	1,0066	$\text{PbCl}_2$
16953	0,0495	0,0180	1,0076	$\text{PbCl}_2$
16955	0,105	0,0105	1,0128	$\text{PbCl}_2$
16956	0,181	0,00521	1,0213	$\text{PbCl}_2$
16957	0,289	0,00613	1,0338	$\text{PbCl}_2$
16958	0,375	0,00566	1,0445	$\text{PbCl}_2$
16959	0,507	0,00546	1,0584	$\text{PbCl}_2$
16960	0,584	0,00537	1,0669	$\text{PbCl}_2$
16962	1,13	0,00560	1,0981	$\text{PbCl}_2$
16963	1,12	0,00551	1,1201	$\text{PbCl}_2$
16964	1,23	0,00567	1,1297	$\text{PbCl}_2$
16965	1,50	0,00543	1,1569	$\text{PbCl}_2$
16966	1,48	0,00564	1,1597	$\text{PbCl}_2$
16967	1,63	0,00546	1,1713	$\text{PbCl}_2$
16968	1,85	0,00547	1,1931	$\text{PbCl}_2$
16969	2,04	0,00536	1,2052	$\text{PbCl}_2$
16970	2,02	0,00508	1,2323	$\text{PbCl}_2$
16971	2,52	0,00515	1,2482	$\text{PbCl}_2$
16972	2,76	0,00503	1,2682	$\text{PbCl}_2$
16973	3,21	0,00484	1,2997	$\text{PbCl}_2$
16974	4,01	0,00435	1,3646	$\text{PbCl}_2$
16975	4,51	0,00413	1,3939	$\text{PbCl}_2$
16976	5,46	0,00381	1,4594	$\text{PbCl}_2$
16977	7,43	0,00326	1,5801	$\text{PbCl}_2$
16979	10,5	0,00452	1,7465	$\text{PbCl}_2$
16980	14,0	0,00861	1,8546	$\text{PbCl}_2$
16981	16,5	0,0206	1,9589	$\text{PbCl}_2$
16982	23,2	0,0670	2,0878	$\text{PbCl}_2$
16983	24,2	0,0953	2,1221	$\text{PbCl}_2$



**Tabelle 11.5:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 

Labornr.	Zusammensetzung der Lösung [mol/kg]		Dichte [kg/l]	Bodenkörper
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{PbSO}_4$		
17027	0,00104	3,22E-05	0,9973	$\text{PbSO}_4$
17028	0,00282	2,03E-05	0,9975	$\text{PbSO}_4$
17029	0,0102	1,41E-05	0,9985	$\text{PbSO}_4$
17030	0,0291	1,31E-05	1,0009	$\text{PbSO}_4$
17031	0,0913	1,43E-05	1,0096	$\text{PbSO}_4$
17032	0,199	1,88E-05	1,0218	$\text{PbSO}_4$
17033	0,495	3,02E-05	1,0568	$\text{PbSO}_4$
17034	0,705	4,06E-05	1,0808	$\text{PbSO}_4$
17035	1,00	5,70E-05	1,1108	$\text{PbSO}_4$
17036	1,21	6,29E-05	1,1344	$\text{PbSO}_4$
17037	1,43	7,45E-05	1,1577	$\text{PbSO}_4$
17038	1,62	8,04E-05	1,1716	$\text{PbSO}_4$
17039	1,79	9,35E-05	1,1921	$\text{PbSO}_4$
17040	1,95	9,75E-05	1,2038	$\text{PbSO}_4$

**Tabelle 11.6:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 

Labornr.	Zusammensetzung der Lösung [mol/kg]		Dichte [kg/l]	Bodenkörper
	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{PbSO}_4$		
17043	0,000124	8,83E-05	0,9971	$\text{PbSO}_4$
17044	0,000451	4,01E-05	0,9972	$\text{PbSO}_4$
17045	0,00182	2,20E-05	0,9975	$\text{PbSO}_4$
17046	0,00448	1,61E-05	0,9978	$\text{PbSO}_4$
17047	0,00713	1,48E-05	0,9983	$\text{PbSO}_4$
17048	0,00753	1,41E-05	0,9985	$\text{PbSO}_4$
17049	0,0133	1,29E-05	0,9992	$\text{PbSO}_4$
17050	0,0174	1,27E-05	0,9999	$\text{PbSO}_4$
17051	0,0213	1,28E-05	1,0005	$\text{PbSO}_4$
17052	0,0257	1,09E-05	1,0007	$\text{PbSO}_4 + \text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17053	0,0361	4,31E-06	1,0022	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17054	0,0445	2,62E-06	1,0036	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17055	0,0762	8,95E-07	1,0078	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17056	0,0915	6,07E-07	1,0101	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17057	0,195	1,70E-07	1,0239	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17058	0,277	1,15E-07	1,0354	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17059	0,476	1,23E-07	1,0613	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
17060	0,670	2,83E-07	1,0859	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$

**Tabelle 11.7:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Labornr.	Zusammensetzung der Lösung [mol/kg]		Dichte [kg/l]	Bodenkörper
	$\text{MgSO}_4$	$\text{PbSO}_4$		
17001	0,000467	3,89E-05	0,9972	$\text{PbSO}_4$
17002	0,00217	2,36E-05	0,9974	$\text{PbSO}_4$
17003	0,0103	1,53E-05	0,9982	$\text{PbSO}_4$
17004	0,0303	1,32E-05	1,0009	$\text{PbSO}_4$
17005	0,0999	1,45E-05	1,0094	$\text{PbSO}_4$
17006	0,208	1,60E-05	1,0214	$\text{PbSO}_4$
17007	0,310	1,91E-05	1,0334	$\text{PbSO}_4$
17008	0,509	2,25E-05	1,0570	$\text{PbSO}_4$
17009	0,577	2,49E-05	1,0668	$\text{PbSO}_4$
17010	0,688	2,55E-05	1,0806	$\text{PbSO}_4$
17011	0,788	2,71E-05	1,0915	$\text{PbSO}_4$
17012	0,977	2,98E-05	1,1109	$\text{PbSO}_4$
17013	1,14	3,09E-05	1,1266	$\text{PbSO}_4$
17014	1,16	3,16E-05	1,1351	$\text{PbSO}_4$
17015	1,25	3,12E-05	1,1416	$\text{PbSO}_4$
17016	1,45	3,32E-05	1,1611	$\text{PbSO}_4$
17017	1,55	3,28E-05	1,1724	$\text{PbSO}_4$
17025	1,91	3,24E-05	1,2104	$\text{PbSO}_4$
17019	1,93	3,40E-05	1,2084	$\text{PbSO}_4$
17020	2,13	3,14E-05	1,2358	$\text{PbSO}_4$
17021	2,24	3,36E-05	1,2480	$\text{PbSO}_4$
17022	2,64	3,15E-05	1,2737	$\text{PbSO}_4$
17023	2,81	3,07E-05	1,2820	$\text{PbSO}_4$
17024	3,00	2,83E-05	1,3025	$\text{PbSO}_4$

**Tabelle 11.8:** Löslichkeitsdaten im System  $\text{PbSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Labornr.	Zusammensetzung der Lösung [mol/kg]		Dichte [kg/l]	Bodenkörper
	$\text{ZnSO}_4$	$\text{PbSO}_4$		
17064	0,000618	3,63E-05	1,0062	$\text{PbSO}_4$
17065	0,00199	2,54E-05	1,0061	$\text{PbSO}_4$
17066	0,0108	1,60E-05	1,0064	$\text{PbSO}_4$
17067	0,0289	1,43E-05	1,0064	$\text{PbSO}_4$
17068	0,0969	1,54E-05	1,0064	$\text{PbSO}_4$
17069	0,189	1,78E-05	1,0065	$\text{PbSO}_4$
17070	0,298	2,06E-05	1,0066	$\text{PbSO}_4$
17071	0,489	2,41E-05	1,0076	$\text{PbSO}_4$
17072	0,599	2,60E-05	1,0128	$\text{PbSO}_4$
17073	0,719	2,77E-05	1,0213	$\text{PbSO}_4$
17074	0,808	2,88E-05	1,0338	$\text{PbSO}_4$
17075	0,982	3,27E-05	1,0445	$\text{PbSO}_4$
17076	1,11	3,32E-05	1,0584	$\text{PbSO}_4$
17077	1,20	3,61E-05	1,0669	$\text{PbSO}_4$
17078	1,43	3,55E-05	1,0981	$\text{PbSO}_4$
17079	1,52	3,76E-05	1,1201	$\text{PbSO}_4$
17080	1,58	3,85E-05	1,1297	$\text{PbSO}_4$
17081	1,80	3,88E-05	1,1569	$\text{PbSO}_4$
17082	1,96	4,00E-05	1,1597	$\text{PbSO}_4$
17083	2,16	4,01E-05	1,1713	$\text{PbSO}_4$
17084	2,26	3,81E-05	1,1931	$\text{PbSO}_4$
17085	2,55	3,84E-05	1,2052	$\text{PbSO}_4$
17086	2,71	3,36E-05	1,2323	$\text{PbSO}_4$
17087	2,88	3,24E-05	1,2482	$\text{PbSO}_4$
17472	3,07	3,28E-05	1,2682	$\text{PbSO}_4$
17473	3,46	3,02E-05	1,2997	$\text{PbSO}_4$
17474	3,39	2,65E-05	1,3646	$\text{PbSO}_4$

## 12 Anhang B: Nichtlineare Optimierung von Bandenparametern in MULTISPALTER

### Optimierungsbedingung

Das Programm versucht während der Optimierung die Fehlerquadratsumme FQS, die sich aus den Abweichungen  $r$  der berechneten und experimentellen Extinktionen ( $A_m(\lambda)_{ber}$  bzw.  $A_m(\lambda)_{exp}$ ) der Messung  $m$  ergibt, zu minimieren:

$$FQS_m = \sum_{\lambda} (A_m(\lambda)_{ber} - A_m(\lambda)_{exp})^2 = \sum_{\lambda} r(\lambda)_m^2 \quad [40]$$

Es verwendet dazu einen Newton-Raphson-Algorithmus. Man beginnt mit einem Satz von Vorgabewerten für die gesuchten Bandenparameter  $p_n$  (Halbwertsbreiten  $\tilde{\nu}_{1/2}$ , Bandenlage  $\lambda_{max}$ , maximaler Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{max}$ , Maximalabsorption der Einzelbande  $A_{max}$ ). Hiervon ausgehend wird auf der Grundlage von Ableitungen  $D_r$  der Abweichungen  $r_m$  nach den Bandenparametern  $p_n$  ein Schubvektor  $\delta$  berechnet.

$$D_{r_{m,n}} = \frac{\partial R_m}{\partial \beta_n} = \frac{\partial (A(\lambda)_{ber} - A(\lambda)_{exp})_m}{\partial p_n} = \frac{\partial (A(\lambda)_{ber})_m}{\partial p_n} \quad [41]$$

$$\delta = -D_r^T (D_r^T D_r)^{-1} R \quad [42]$$

Ein gegenüber den Vorgabewerten verbesserter Parametersatz ergibt sich aus der Addition der Vorgabewerte mit den Elementen des Schubvektors:

$$p_{i+1} = p_i + \delta \quad [43]$$

Wenn der verbesserte Parametersatz zu einer geringeren Fehlerquadratsumme führt, wird er übernommen. Ansonsten werden die Elemente des Schubvektors durch Multiplikation mit dem Teilfaktor  $\tau$  solange verkleinert, bis die Fehlerquadratsumme kleiner geworden ist.

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{i+1} &= \tau \mathbf{p}_i + \boldsymbol{\delta} \\ (0 < \tau \leq 1) \end{aligned} \quad [44]$$

Der Algorithmus bricht ab, wenn die Fehlerquadratsumme einen unteren Schwellenwert unterschreitet oder der Teilfaktor  $\tau$  zu klein wird.

## 12.2 Berechnung von Spezieskonzentrationen aus Bandenhöhen

Wenn die Bandenparameter bestimmt sind, lassen sich die Einzelspezieskonzentrationen über den nun beschriebenen Weg erhalten. Die Extinktion Einzelbande  $A_{\max,sp}$  wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz bestimmt. Am Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max}$  wird die Extinktion aus dem Produkt der Weglänge  $l$ , der Spezieskonzentration und dem maximalen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  gebildet:

$$A_{\max,sp} = \epsilon_{\max,sp} c_{sp} l \quad [45]$$

Die Gesamtkonzentration  $c_{tot}$  eines Elements ergibt sich aus der stöchiometrischen Summe der Konzentrationen  $c_{sp}$  aller Einzelspezies  $sp$ , in denen dieses Element auftritt:

$$c_{tot} = \sum_{sp} v_{sp} c_{sp} \quad [46]$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz [45] und die Massenbilanz [46] lassen sich zusammenfassen zu

$$c_{tot} = \sum_{sp} A_{\max,sp} \frac{v_{sp}}{\epsilon_{\max,sp}} = \sum_{sp} A_{\max,sp} e_{sp} \quad [47]$$

Der hinten stehende Quotient wird zu  $e_{sp}$  zusammengefaßt. Im Falle mehrerer Messungen addieren sich mehrere Ausdrücke [47] zu einem Vektor  $\mathbf{e}_{tot}$  (auf die Indizes von A und e wird ab hier verzichtet)

$$\mathbf{e}_{tot} = \mathbf{A}\mathbf{e} \quad [48]$$

Man kann diesen Ausdruck nach einer einfachen Matrixoperationen nach  $\mathbf{e}$  auflösen:

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{A}) \mathbf{A}^T \mathbf{e}_{tot} = \mathbf{e} \quad [49]$$

Die einzelnen Elemente des Vektors  $\mathbf{e}$  enthalten gemäß [47] Ausdrücke für die maximalen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{max}$ . Setzt man diese Ausdrücke in das Lambert-Beer'sche Gesetz [45] ein, so lassen sich die Einzelspezieskonzentrationen direkt berechnen:

$$c_{sp} = \frac{A_{max,sp}}{l} e_{sp} \quad [50]$$

### 12.3 Experimentell bestimmte Bleispeziesverteilungen

**Tabelle 12.1:** Speziesverteilung in Lösungen von NaCl

Nr.	NaCl [mol/l]	PbCl <sub>2</sub> [mol/l]	HCl [mol/l]	Dichte [kg/l]	Anteile [%]				
					Pb <sup>2+</sup>	[PbCl] <sup>+</sup>	[PbCl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[PbCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[PbCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
1	0	3,51E-05	2,00E-04	0,9972	99,6	0,4			
2	0	1,00E-04	2,00E-04	0,9972	97,4	2,6			
3	0	3,01E-04	2,01E-04	0,9972	96,7	3,3			
4	0,000993	3,51E-05	2,00E-04	0,9972	95,5	4,5			
5	0,000993	1,00E-04	2,00E-04	0,9972	94,9	5,1			
6	0,000993	3,01E-04	2,01E-04	0,9972	94,2	5,8			
7	0,00298	1,00E-04	2,00E-04	0,9973	91,2	8,8			
8	0,00993	1,00E-04	2,00E-04	0,9976	81,5	17,6	0,9		
9	0,0298	1,00E-04	1,00E-03	0,9983	65,2	31,2	3,6		
10	0,100	1,00E-04	1,00E-03	1,0012	39,5	47,3	13,2		
12	0,502	1,00E-04	1,00E-03	1,0173	19,6	34,0	37,0	9,4	0,0
13	0,702	1,00E-04	1,00E-03	1,0254		33,4	46,9	19,6	
14	1,000	1,00E-04	1,00E-03	1,0371		24,2	44,6	31,2	0,0
15	1,30	1,00E-04	1,00E-03	1,0484		14,7	42,7	42,6	
16	1,60	1,00E-04	1,00E-03	1,0603		11,3	37,0	49,5	2,2
17	2,00	1,00E-04	1,00E-03	1,0752		5,3	31,4	57,8	5,5
18	2,32	1,00E-04	1,00E-03	1,0871		3,6	26,1	61,6	8,7
19	2,61	1,00E-04	1,00E-03	1,0979			22,7	64,8	12,5
20	2,99	1,00E-04	1,00E-03	1,1118		2,6	15,8	64,9	16,7
21	3,28	1,00E-04	1,00E-03	1,1225			13,7	65,3	21,0
22	3,59	1,00E-04	1,00E-03	1,1337			10,0	64,5	25,5
23	3,98	1,00E-04	1,00E-03	1,1475			6,8	61,9	31,2
24	4,29	1,00E-04	1,00E-03	1,1585			4,8	59,1	36,0
25	4,58	1,00E-04	1,00E-03	1,1688			3,4	56,0	40,6

Nr. 11 war eine Fehlmessung.

**Tabelle 12.2:** Speziesverteilung in Lösungen von KCl

Nr.	KCl	PbCl <sub>2</sub>	HCl	Dichte	Anteile [%]				
	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[kg/l]	Pb <sup>2+</sup>	[PbCl] <sup>+</sup>	[PbCl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[PbCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[PbCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
2	0,00100	1,00E-04	2,00E-04	0,9971	95,1	4,9			
4	0,00301	1,00E-04	2,00E-04	0,9972	91,5	8,5			
5	0,0100	1,00E-04	2,00E-04	0,9975	81,8	17,5	0,8		
6	0,0301	1,00E-04	1,00E-03	0,9985	65,0	31,6	3,4		
7	0,104	1,00E-04	1,00E-03	1,0017	40,3	46,5	13,2		
8	0,257	1,00E-04	1,00E-03	1,0089	23,3	46,3	27,7	2,7	
9	0,354	1,00E-04	1,00E-03	1,0132	20,9	40,9	32,8	5,5	
10	0,506	1,00E-04	1,00E-03	1,0202	19,6	32,6	37,3	10,5	
11	0,660	1,00E-04	1,00E-03	1,0271	22,1	24,7	37,7	15,4	
12	0,870	1,00E-04	1,00E-03	1,0364		25,1	46,2	28,8	
13	1,01	1,00E-04	1,00E-03	1,0427		19,5	45,4	35,1	
14	1,22	1,00E-04	1,00E-03	1,0517		13,9	42,7	42,6	0,8
15	1,43	1,00E-04	1,00E-03	1,0606		9,4	39,3	49,1	2,2
16	1,59	1,00E-04	1,00E-03	1,0676		7,2	36,2	53,0	3,6
17	1,82	1,00E-04	1,00E-03	1,0778		4,5	31,5	58,1	5,9
18	2,02	1,00E-04	1,00E-03	1,0863		3,0	27,8	61,1	8,2
19	2,24	1,00E-04	1,00E-03	1,0951		2,2	23,9	63,0	10,9
20	2,44	1,00E-04	1,25E-03	1,1034			21,2	64,7	14,0
21	2,62	1,00E-04	1,25E-03	1,1114			18,5	64,9	16,6
22	2,83	1,00E-04	1,25E-03	1,1206			15,3	64,6	20,1

Nr. 1 und Nr. 3 wurden ausgelassen.



**Tabelle 12.3:** Speziesverteilung in Lösungen von  $\text{CaCl}_2$

Nr.	$\text{CaCl}_2$ [mol/l]	$\text{PbCl}_2$ [mol/l]	$\text{HCl}$ [mol/l]	Dichte [kg/l]	Anteile [%]				
					$\text{Pb}^{2+}$	$[\text{PbCl}]^+$	$[\text{PbCl}_2]^0$	$[\text{PbCl}_3]^-$	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$
2	0,00506	1,00E-04	2,50E-04	0,9976	82,6	16,8	0,6		
3	0,0152	1,00E-04	1,00E-03	0,9986	66,7	30,0	3,3		
4	0,0478	1,00E-04	1,00E-03	1,0015	44,6	44,3	11,1		
5	0,0969	1,00E-04	1,00E-03	1,0058	30,7	47,6	20,7	1,0	
6	0,140	1,00E-04	1,00E-03	1,0100	23,8	46,4	27,4	2,4	
7	0,241	1,00E-04	1,00E-03	1,0185	20,7	36,4	35,0	7,9	
8	0,334	1,00E-04	1,00E-03	1,0270	12,9	32,1	40,1	15,0	
9	0,479	1,00E-04	1,00E-03	1,0397		27,2	44,6	28,2	
10	0,572	1,00E-04	1,00E-03	1,0480		22,5	42,4	35,2	
11	0,668	1,00E-04	1,00E-03	1,0560		16,6	41,3	41,5	0,7
12	0,767	1,00E-04	1,00E-03	1,0644		12,2	39,1	46,8	1,9
13	0,863	1,00E-04	1,00E-03	1,0727		10,6	35,1	51,1	3,2
14	0,960	1,00E-04	1,00E-03	1,0808		7,4	32,5	55,4	4,7
15	1,11	1,00E-04	1,00E-03	1,0929		5,0	27,5	60,2	7,3
16	1,25	1,00E-04	1,00E-03	1,1051		4,2	22,6	62,5	10,6
17	1,39	7,51E-05	1,00E-03	1,1164		3,5	18,4	64,2	13,9
18	1,53	7,51E-05	1,00E-03	1,1281			16,1	65,8	18,2
19	1,67	7,51E-05	1,00E-03	1,1390			12,5	65,6	21,8
20	1,80	7,51E-05	1,00E-03	1,1500			9,6	64,7	25,8
21	2,10	7,51E-05	1,00E-03	1,1619			4,7	60,6	34,7
22	2,21	7,51E-05	1,00E-03	1,1826			3,5	58,2	38,3
23	2,23	7,51E-05	1,00E-03	1,1838			3,2	58,0	38,8
24	2,66	7,51E-05	1,00E-03	1,2174				47,8	52,2
25	2,89	5,01E-05	1,00E-03	1,2350				40,9	59,1
26	3,08	5,01E-05	1,00E-03	1,2501				35,4	64,6
27	3,35	5,01E-05	1,00E-03	1,2709				28,7	71,3
28	3,58	5,01E-05	1,00E-03	1,2882				23,9	76,1
29	3,83	5,01E-05	1,00E-03	1,3071				18,4	81,6
30	4,06	5,01E-05	1,00E-03	1,3231				15,1	84,9
31	4,31	5,01E-05	1,00E-03	1,3410				12,0	88,0
32	4,53	5,01E-05	1,00E-03	1,3560				9,8	90,2
33	5,00	5,01E-05	1,00E-03	1,3875				7,1	92,9
34	4,89	5,01E-05	1,00E-03	1,3819				7,5	92,5

Nr. 1 wurde ausgelassen.

**Tabelle 12.4:** Speziesverteilung in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen

Nr.	$\text{MgCl}_2$ [mol/l]	$\text{PbCl}_2$ [mol/l]	$\text{HCl}$ [mol/l]	Dichte [kg/l]	Anteile [%]				
					$\text{Pb}^{2+}$	$[\text{PbCl}]^+$	$[\text{PbCl}_2]^0$	$[\text{PbCl}_3]^-$	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$
1	0,000503	1,00E-04	2,50E-04	0,9972	94,2	5,8			
2	0,00151	1,00E-04	2,50E-04	0,9972	91,4	8,6			
3	0,00503	1,00E-04	2,50E-04	0,9975	82,2	16,7	1,2		
4	0,0151	1,00E-04	1,00E-03	0,9983	66,6	30,1	3,3		
6	0,0936	1,00E-04	1,00E-03	1,0045	31,6	47,0	20,5	0,9	
7	0,140	1,00E-04	1,00E-03	1,0081	24,1	45,9	27,4	2,7	
8	0,233	1,00E-04	1,00E-03	1,0152	20,4	37,2	34,8	7,6	
9	0,325	1,00E-04	1,00E-03	1,0223	22,8	27,7	36,7	12,9	
10	0,469	1,00E-04	1,00E-03	1,0333		25,9	46,2	27,9	
11	0,562	1,00E-04	1,00E-03	1,0401		20,1	44,9	35,0	
12	0,656	1,00E-04	1,00E-03	1,0472		15,4	42,5	42,1	
13	0,748	1,00E-04	1,00E-03	1,0539		11,3	40,3	46,8	1,6
14	0,841	1,00E-04	1,00E-03	1,0606		8,5	37,2	51,4	2,9
15	0,933	1,00E-04	1,00E-03	1,0674		6,5	33,9	55,2	4,4
16	1,07	1,00E-04	1,00E-03	1,0755		3,0	24,0	63,1	9,9
17	1,21	1,00E-04	1,00E-03	1,0872			25,6	64,0	10,4
18	1,35	7,51E-05	1,00E-03	1,0971			20,8	65,5	13,7
19	1,49	7,51E-05	1,00E-03	1,1075			16,2	66,4	17,3
20	1,64	7,51E-05	1,00E-03	1,1175			12,9	65,8	21,3
21	1,77	7,51E-05	1,00E-03	1,1266			9,6	65,4	25,0
22	1,86	7,51E-05	1,00E-03	1,1329			7,8	64,3	27,9
23	2,04	7,51E-05	1,00E-03	1,1458			4,9	61,4	33,7
24	2,25	7,51E-05	1,00E-03	1,1592			2,4	57,6	40,0
25	2,44	7,51E-05	1,00E-03	1,1719				54,0	46,0
26	2,61	5,01E-05	1,00E-03	1,1834				48,5	51,5
27	2,79	5,01E-05	1,00E-03	1,1953				42,9	57,1
28	3,03	5,01E-05	1,00E-03	1,2107				36,2	63,8
29	3,30	5,01E-05	1,00E-03	1,2285				29,0	71,0
30	3,51	5,01E-05	1,00E-03	1,2420				24,0	76,0
31	3,72	5,01E-05	1,00E-03	1,2556				19,4	80,6
32	3,96	5,01E-05	1,00E-03	1,2709				15,0	85,0
33	4,18	5,01E-05	1,00E-03	1,2848				11,6	88,4
34	4,42	5,01E-05	1,00E-03	1,2996				8,5	91,5

Nr. 5 wurde ausgelassen

**Tabelle 12.6:** Bleispeziesverteilung in NaCl/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen

Nr.	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PbCl <sub>2</sub>	HCl	Dichte			Anteile [%]			
	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[kg/l]	Pb <sup>2+</sup>	[PbCl] <sup>+</sup>	[PbCl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[PbCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[PbCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>
5	0,100	0,551	4,38E-05	1,25E-03	1,0665	13,5	12,6	2,6			71,3
6	0,100	0,706	4,38E-05	1,25E-03	1,0838	5,1	11,7	2,2			81,0
7	0,100	0,858	4,38E-05	1,25E-03	1,1006	8,8	11,2	2,3			77,7
9	0,100	1,17	4,38E-05	1,25E-03	1,1346	5,9	10,0	2,2			81,9
10	0,100	1,33	4,38E-05	1,25E-03	1,1509	2,9	10,0	2,0			85,1
18	0,400	0,389	5,01E-05	1,25E-03	1,0592	22,2	41,3	17,9	1,1		17,6
19	0,400	0,551	5,01E-05	1,25E-03	1,0773	20,0	39,2	15,9	0,8		24,1
20	0,400	0,706	5,01E-05	1,25E-03	1,0938	18,0	37,2	14,4	0,6		29,8
22	0,400	0,953	5,01E-05	1,25E-03	1,1216	16,2	35,6	13,2	0,5		34,5
23	0,400	1,17	5,01E-05	1,25E-03	1,1462	18,7	32,0	11,4	0,1		37,8
24	0,400	0,784	5,01E-05	1,25E-03	1,1027	20,8	35,1	13,3	0,4		30,5
28	0,900	0,0788	1,00E-04	1,25E-03	1,0425		31,0	48,0	20,9		
29	0,900	0,160	1,00E-04	1,25E-03	1,0520		35,0	46,2	18,7		
30	0,900	0,237	1,00E-04	1,25E-03	1,0620		37,7	45,2	17,1		
31	0,900	0,389	1,00E-04	1,25E-03	1,0788		42,1	43,1	14,8		
33	0,900	0,706	1,00E-04	1,25E-03	1,1128		47,4	40,7	11,9		
34	0,900	0,858	1,00E-04	1,25E-03	1,1289		49,1	39,5	11,5		
35	0,900	0,858	1,00E-04	1,25E-03	1,1386		50,0	39,3	10,7		
36	0,900	1,14	1,00E-04	1,25E-03	1,1596		51,2	38,7	10,1		
40	2,50	0,0125	1,00E-04	1,25E-02	1,0947			28,2	60,5	11,3	
41	2,50	0,0788	1,00E-04	1,25E-03	1,1022			29,3	59,5	11,2	
42	2,50	0,160	1,00E-04	1,25E-03	1,1113			30,1	58,6	11,2	
44	2,50	0,237	1,00E-04	1,25E-03	1,1193			31,1	57,8	11,1	
45	2,50	0,389	1,00E-04	1,25E-03	1,1358			32,1	56,6	11,3	
46	2,50	0,551	1,00E-04	1,25E-03	1,1531			33,1	55,2	11,7	
47	2,50	0,695	1,00E-04	1,25E-03	1,1678			34,0	54,2	11,8	

## 13 Anhang C: Die gleichzeitige Bestimmung von Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten in WOTAN

### 13.1 Grundlagen

#### Art der Optimierung

Die gleichzeitige Bestimmung von Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten ist ein nichtlineares Problem mit den Komplexbildungskonstanten als nichtlinearen Parametern.

#### Beobachtete Stoffeigenschaften

Es werden zwei Typen von Messungen verwendet, woraus sich zwei unterschiedliche beobachtete Stoffeigenschaften ergeben. Zum einen liegen aus den UV-spektroskopischen Untersuchungen Spezieskonzentrationen vor. Sie hängen über Komplexgleichgewichte miteinander zusammen:

$$a_{kx} = \beta_{kx} \prod_{komp} a_{komp}^{v_{komp,kx}} \quad [51]$$

Löst man diese Gleichung nach der Konzentration  $m_{kx}$  des Komplexes  $kx$  auf, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$m_{kx} = \beta_{kx} \frac{\prod_{komp} m_{komp}^{v_{komp,kx}} \gamma_{komp}^{v_{komp,kx}}}{\gamma_{kx}} \quad [52]$$

Ihre logarithmierte Form hat folgendes Aussehen:

$$\ln m_{kx} = \ln \beta_{kx} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \ln m_{komp} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \ln \gamma_{komp} - \ln \gamma_{kx} \quad [ 53 ]$$

$m$  = Konzentration (Molalität)  
 $\beta$  = Komplexbildungskonstante (für kumulative Bildungsreaktion)  
 $v$  = stöchiometrischer Koeffizient  
 $\gamma$  = Aktivitätskoeffizient  
 $_{komp}$  = Index für Komponenten (Teilchen, aus denen sich Komplexe und Verbindungen zusammensetzen)

Zum anderen liegen aus Löslichkeitsmessungen Sättigungskonzentrationen vor. Sie hängen mit dem Phasengleichgewicht zusammen, das durch die Löslichkeitskonstante  $K_{bk}$  ausgedrückt wird:

$$\ln K_{bk} = \sum_{komp} v_{komp,bk} \ln m_{komp} + \sum_{komp} v_{komp,bk} \ln \gamma_{komp} + v_{w,bk} \ln a_w \quad [ 54 ]$$

$K$  = Löslichkeitskonstante  
 $a$  = Aktivität, hier Wasseraktivität  
 $_{bk}$  = Index für Bodenkörper  
 $_{w}$  = Index für Wasser

### Ziel der nichtlinearen Optimierung

Ziel der Optimierung ist die Minimierung der Fehlerquadratsumme  $FQS$ , die sich aus der quadrierten Differenz der Abweichungen  $r$  zwischen berechneten und beobachteten Stoffeigenschaften ( $f$  bzw.  $y$ ) der Messung  $m$  ergibt:

Allgemein:

$$r_m = f_m - y_m \quad [ 55 ]$$

$$FQS = \sum_m r_m^2 = \sum_m (f_m - y_m)^2 \quad [ 56 ]$$

Für Spezieskonzentrationen aus UV-Messungen berechnet sich der Fehler  $r$  zu:

$$r_m = \ln m_{ber} - \ln m_{exp} \quad [ 57 ]$$

Für Sättigungskonzentrationen aus Löslichkeitsmessungen hat der Fehler  $r$  die Form

$$r_m = \ln K_{ber} - \ln K_{bk}^{\dagger} \quad [ 58 ]$$

$r$  = Fehler  
 $f$  = berechnete Stoffeigenschaft  
 $y$  = beobachtete Stoffeigenschaft  
 $m$  = Index für Messung

### 13.2 Iterative Bestimmung der gesuchten Parameter mit dem Gradientenverfahren

Wegen der Nichtlinearität der Komplexbildungskonstanten läßt sich eine optimale Lösung nur iterativ bestimmen, z.B. mit einem Newton-Raphson-Algorithmus. Das Optimierungsproblem muß dafür zunächst linearisiert werden. Man entwickelt dafür die Fehlerfunktion  $r_m$  in eine Taylor-Reihe um die (gesuchten) optimalen Parameterwerte  $p_{opt}$  und bricht nach dem zweiten Glied ab. Im Falle mehrerer gesuchter Parameter erhält man folgende grundlegende Formel

$$\mathbf{p} = -\mathbf{J}^{\nu} \delta \quad [ 59 ]$$

Sie enthält die Jacobimatrix  $\mathbf{J}$  ( $M \times \text{Par}$ ), die sich aus den Ableitungen der Fehler  $r_m$  nach den gesuchten Parametern  $p_{par}$  ergibt:

$$\mathbf{J}_{m,par} = \mathbf{dr}_{m,par} = \frac{\partial r_m}{\partial p_{par}} \quad [ 60 ]$$

$M$  = Gesamtzahl der Messungen  
 $par$  = Index für Parameter  
 $\text{Par}$  = Gesamtzahl der gesuchten Parameter

Gesucht werden diejenigen Parameterkombinationen, bei denen alle Fehler  $r$  minimal werden, das heißt alle Ableitungen  $dr$  sollen Null werden. Die gesuchten Parameter lassen sich näherungsweise mit Hilfe des Abstandsvektors  $\delta^{\nu}$  finden, der die Differenz zwischen den aktuellen und den optimalen Parameterwerten ausdrückt. Er läßt sich auch als Schubvektor auffassen, der zum aktuellen Parametervektor addiert werden muß, um zu einem verbesserten Ergebnis zu kommen. Er wird durch Umformung aus [ 59 ] erhalten:

$$-(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{F} = \mathbf{\delta} \quad [ 61 ]$$

Nun wird der verbesserte Parametervektor bestimmt mit

$$\mathbf{p}_{i+1} = \mathbf{p}_i + \tau \mathbf{\delta} \quad [ 62 ]$$

In der Formel taucht zusätzlich ein Korrekturfaktor  $\tau$  auf. Er hat zunächst den Wert Eins. Mit den neuen Parametern  $p_{i+1}$  werden die Meßsätze durchgerechnet und eine neue Fehlerquadratsumme bestimmt. Diesen Vorgang wiederholt man mit jeweils verkleinerten  $\tau$  so lange, bis die neue Fehlerquadratsumme kleiner ist als diejenige des vorherigen Iterationsschrittes.

$$\tau_{j+1} = \frac{\tau_j}{2} \text{ bis } FQS_{i+1} < FQS_i \quad [ 63 ]$$

### 13.3 Die Ableitungen der Fehler $r$ nach den gesuchten Parametern: Allgemeine Form

Die Ableitung der Fehler  $r$  nach den Parametern  $p$  läßt sich allgemein ausdrücken mit

$$\mathbf{dr}_{m,par} = \frac{\partial r_m}{\partial p_{par}} = \frac{\partial (f_m - y_m)}{\partial p_{par}} = \frac{\partial f_m}{\partial p_{par}} \quad [ 64 ]$$

Man beachte, daß die Meßgrößen  $y$  nicht von der Größe oder Art der Parameter abhängig sind. Ihre Ableitung ist deshalb Null. Die Ableitungen  $dr$  haben je nach Art der verwendeten Stoffeigenschaften (Löslichkeiten, Spezieskonzentrationen) und der betrachteten Parametertypen (Komplexbildungskonstanten, Pitzer-Koeffizienten) eine andere Form.

### 13.4 Ableitungen der Fehlerfunktion $r$ für Speziesverteilungsdaten

#### Grundgleichung

Der Fehler  $r$  bei Speziesverteilungsdaten errechnet sich aus der Differenz zwischen dem Logarithmus der berechneten Spezieskonzentration und dem Logarithmus der beobachteten Spezieskonzentration:

$$r = \ln m_{kx,ber} - \ln m_{kx,exp} \quad [65]$$

Berücksichtigt man zusätzlich das Komplexbildungsgleichgewicht [53] für die berechnete Spezieskonzentration, so erhält man eine Formel, in der nur noch Eigenschaften von Komponenten auftreten:

$$r = \ln \beta_{kx} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \ln m_{komp} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \ln \gamma_{komp} - \ln \gamma_{kx} - \ln m_{kx,exp} \quad [66]$$

#### Ableitung des Fehlers nach den Komplexbildungskonstanten

Leitet man den Fehler, der sich aus Speziesverteilungsdaten ergibt (vgl. [66]) nach den Komplexbildungskonstanten ab, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial \beta_{kx}} &= \frac{\partial \ln m_{kx2}}{\partial \beta_{kx}} = \frac{\delta_{kx,kx2}}{\beta_{kx}} + \sum_{komp} v_{komp,kx2} \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} \\ &+ \sum_{komp} v_{komp,kx2} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial \beta_{kx}} - \frac{\partial \ln \gamma_{kx2}}{\partial \beta_{kx}} \end{aligned} \quad [67]$$

Die partiellen Differentiale  $\frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}}$  drücken die Abhängigkeit der Komponenten-konzentrationen von den Komplexbildungskonstanten aus und sind über die Massenbilanz zugänglich, die per Definition unabhängig von allen Parametern sein muß:

$$m_{komp,tot} = \sum_{spez} n_{komp,spez} m_{spez} \quad [68]$$

$n$  = Anzahl an Komponente komp in Spezies spez  
 $m_{komp,tot}$  = Gesamtkonzentration der Komponente komp (in allen Spezies)

Leitet man diese Formel nach den Komplexbildungskonstanten  $\beta$  ab, so erhält man



$$\frac{\partial m_{komp,tot}}{\partial \beta_{kx}} = \sum_{spez} n_{komp,spez} \frac{\partial m_{spez}}{\partial \beta_{kx}} = \frac{\partial m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + \sum_{kx2} n_{komp,kx2} \frac{\partial m_{kx2}}{\partial \beta_{kx}} \stackrel{!}{=} 0 \quad [69]$$

Ein Teil der Terme wird für spätere Verwendungen in die logarithmierte Form umgewandelt:

$$0 = \frac{\partial m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + \sum_{kx2} n_{komp,kx2} \frac{\partial m_{kx2}}{\partial \beta_{kx}} = \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + \sum_{kx2} \frac{n_{komp,kx2}}{m_{komp}} m_{kx2} \frac{\partial \ln m_{kx2}}{\partial \beta_{kx}} \quad [70]$$

Faßt man Formeln [ 67 ] und [ 70 ] zusammen, so erhält man:

$$0 = \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + \sum_{kx2} \frac{n_{komp,kx2}}{m_{komp}} m_{kx2} \left( \frac{\delta_{kx,kx2}}{\beta_{kx}} + \sum_{komp2} v_{komp2,kx2} \frac{\partial \ln m_{komp2}}{\partial \beta_{kx}} + \sum_{komp2} v_{komp2,kx2} \frac{\partial \ln \gamma_{komp2}}{\partial \beta_{kx}} - \frac{\partial \ln \gamma_{kx2}}{\partial \beta_{kx}} \right) \quad [71]$$

Die Aktivitätskoeffizienten von Ionen sind nicht direkt von Komplexbildungskonstanten abhängig. Die beiden letzten Terme in der Klammer sind deshalb vernachlässigbar, so daß sich die Gleichung reduzieren läßt zu:

$$0 \approx \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + \frac{n_{komp,kx}}{m_{komp}} \frac{m_{kx}}{\beta_{kx}} + \sum_{kx2} \sum_{komp2} \frac{n_{komp,kx2}}{m_{komp}} v_{komp2,kx2} m_{kx2} \frac{\partial \ln m_{komp2}}{\partial \beta_{kx}} \quad [72]$$

Man kann die möglichen Kombinationen  $\delta m_{komp}/\delta \beta_{kx}$  in Matrixschreibweise zusammenfassen:

$$\mathbf{0} = \mathbf{Dck} + \mathbf{Nsx} + \mathbf{Nm Nux Dck} \quad [73]$$

Die verwendeten Matrizen haben folgende Bedeutung

$\mathbf{0}$  (Nullmatrix)

$$\mathbf{Dck}_{komp,kx} = \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} \quad [74]$$

$$\mathbf{Nm}_{komp,kx} = \frac{n_{komp,kx}}{m_{komp}} \quad [75]$$

$$\mathbf{Nsx}_{komp,kx} = \frac{n_{komp,kx}}{m_{komp}} \frac{m_{kx}}{\beta_{kx}} \quad [76]$$

$$\mathbf{Nux}_{komp2,kx2} = v_{komp2,kx2} m_{kx2} \quad [77]$$

Gesucht sind die Komponenten der Matrix  $\mathbf{Dck}$ , die die partiellen Ableitungen der Komponentenkonzentrationen nach den Komplexbildungskonstanten enthalten.  $\mathbf{Dck}$  lässt sich nach Umformung aus Gleichung [ 73 ] erhalten:

$$-\mathbf{Nsx} = (\mathbf{I} + \mathbf{Nm Nux}) \mathbf{Dck} \quad [78]$$

$$\mathbf{Dck} = -(\mathbf{I} + \mathbf{Nm Nux})^{-1} \mathbf{Nsx} \quad [79]$$

Hierbei ist  $\mathbf{I}$  die Einheitsmatrix. Die gesuchten Differentiale ergeben sich dann zu

$$\frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} = \mathbf{Dck}_{komp,kx} \quad [80]$$

### Ableitung der Fehlerfunktion nach den Pitzer-Koeffizienten

Die Konzentration  $m_{kx}$  des Komplexes  $kx$  ergibt sich, wie schon oben angeführt, aus folgender Formel

$$\ln m_{kx} = \ln \beta_{kx} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \ln m_{komp} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \ln \gamma_{komp} - \ln \gamma_{kx} \quad [81]$$

Leitet man  $\ln m_{kx}$  nach einem Parameter  $p_{par}$  ab, so ergibt sich

$$\frac{\partial \ln m_{kx}}{\partial p_{par}} = \sum_{komp} v_{komp,kx} \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial p_{par}} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial p_{par}} - \frac{\partial \ln \gamma_{kx}}{\partial p_{par}} \quad [82]$$

Änderungen der Pitzer-Koeffizienten  $p_{par}$  für Wechselwirkungen des Metallkations M und der aus ihm gebildeten Komplexe mit anderen Ionen wirken sich auf die Aktivitäten dieser Ionen verhältnismäßig wenig aus, wenn die Gesamtkonzentration des Metalls M, z.B. des Bleis viel kleiner ist als die der anderen Komponenten. Das bedeutet, daß die Terme  $\partial \ln m_{komp} / \partial p_{par}$  für alle Komponenten außer M vernachlässigbar werden. Man kommt dann zu der vereinfachten Formel

$$\frac{\partial \ln m_{kx}}{\partial p_{par}} = v_{M,kx} \frac{\partial \ln m_M}{\partial p_{par}} + \sum_{komp} v_{komp,kx} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial p_{par}} - \frac{\partial \ln \gamma_{kx}}{\partial p_{par}} \quad [83]$$

Das erste Differential hinter dem Gleichheitszeichen läßt sich wie im vorherigen Abschnitt durch Rückgriff auf die Massenbilanz lösen. Sie lautet für das Metall M

$$m_{M,tot} = \sum_{spez} n_{M,spez} m_{spez} = m_M + \sum_{kx} n_{M,kx} m_{kx} \quad [84]$$

Da die Gesamtkonzentration des Metalls nicht von den Parametern abhängig sein kann, führt die Ableitung zu einem Ausdruck, der Null sein muß:

$$\frac{\partial m_{M,tot}}{\partial p_{par}} = \frac{\partial m_M}{\partial p_{par}} + \sum_{kx} n_{M,kx} \frac{\partial m_{kx}}{\partial p_{par}} \stackrel{!}{=} 0 \quad [85]$$

Nach Logarithmierung erhält man:

$$0 = \frac{\partial \ln m_M}{\partial p_{par}} + \sum_{kx} \frac{n_{M,kx}}{m_M} m_{kx} \frac{\partial \ln m_{kx}}{\partial p_{par}} \stackrel{!}{=} 0 \quad [86]$$

Substituiert man nun in dieser Formel die Differentiale  $\partial \ln m_{kx} / \partial p_{par}$  durch den Ausdruck in [83], so folgt

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\partial \ln m_M}{\partial p_{par}} + \sum_{kx} \frac{n_{M,kx}}{m_M} v_{M,kx} m_{kx} \frac{\partial \ln m_M}{\partial p_{par}} \\
& + \sum_{kx} \sum_{komp} \frac{n_{M,kx}}{m_M} v_{M,kx} v_{komp,kx} m_{kx} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial p_{par}} \\
& - \sum_{kx} \frac{n_{M,kx}}{m_M} v_{M,kx} m_{kx} \frac{\partial \ln \gamma_{kx}}{\partial p_{par}}
\end{aligned} \quad [87]$$

Löst man nach dem ersten Term auf, so ergibt sich

$$\frac{\partial \ln m_M}{\partial p_{par}} = - \frac{\left( \sum_{kx} \sum_{komp} \frac{n_{M,kx}}{m_M} v_{M,kx} v_{komp,kx} m_{kx} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial p_{par}} - \sum_{kx} \frac{n_{M,kx}}{m_M} v_{M,kx} m_{kx} \frac{\partial \ln \gamma_{kx}}{\partial p_{par}} \right)}{m_M \left( 1 + \sum_{kx} \frac{n_{M,kx}}{m_M} v_{M,kx} m_{kx} \right)} \quad [88]$$

Nun sind noch die Ableitungen der Aktivitätskoeffizienten nach den Pitzer-Parametern zu bilden. Sie lassen sich einfach durch Ableitung der Pitzer-Gleichungen für Ionenaktivitätskoeffizienten [ 16 ] gewinnen. So lautet die Ableitung des Aktivitätskoeffizienten des Metallkations M nach dem Pitzerkoeffizienten  $\beta_{MX}^{(0)}$ :

$$\frac{\partial \ln \gamma_M}{\partial \beta_{MX}^{(0)}} = z_M^2 \frac{\partial F}{\partial \beta_{MX}^{(0)}} + 2 \frac{\partial m_X}{\partial \beta_{MX}^{(0)}} \beta_{MX}^{(0)} + 2 m_X \approx 2 m_X \quad [89]$$

Aus den gleichen Gründen wie in Anschluß an [ 82 ] erläutert, werden die Abhängigkeit des Debye-Hückel-Ausdruckes  $F$  und der Molalität der Spezies  $m_X$  vom Pitzer-Koeffizienten  $p_{par}$  gegenüber der Molalität  $m_X$  der Spezies X vernachlässigt. Ableitungen der Aktivitätskoeffizienten oder auch der Wasseraktivität nach anderen Pitzer-Koeffizienten ergeben sich entsprechend.

Die gesuchten Ausdrücke  $\partial \ln m_{kx} / \partial p_{par}$  können nun durch Substitution der Terme  $\partial \ln m_M / \partial p_{par}$  ([ 88 ]) und  $\partial \ln \gamma_{spez} / \partial p_{par}$  in Gleichung [ 82 ] berechnet werden.

### 13.5 Ableitungen der Fehlerfunktion $r$ für Löslichkeitsdaten

## Grundgleichungen

Die Löslichkeitskonstante eines beliebigen Bodenkörpers  $bk$  berechnet sich aus dem stöchiometrischen Produkt aller Komponentenaktivitäten und der Wasseraktivität.

$$K_{bk,ber} = \prod_{bk} a_{komp}^{v_{komp,bk}} \cdot a_w^{v_{w,bk}} \quad [90]$$

Die logarithmierte Form dieser Gleichung lautet

$$\ln K_{bk,ber} = \sum_{komp} v_{komp,bk} \ln a_{komp} + v_{w,bk} \ln a_w \quad [91]$$

Die Fehlerfunktion für Löslichkeitsdaten lautet

$$r = \ln K_{bk,ber} - \ln K_{bk}^\dagger \quad [92]$$

## Ableitung der Fehlerfunktion nach den Komplexbildungskonstanten

Geht man von der soeben vorgestellten Fehlerfunktion aus, so erhält man als Ableitung nach den Komplexbildungskonstanten folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial r}{\partial \beta_{kx}} = \frac{\partial \ln K_{bk,ber}}{\partial \beta_{kx}} = \sum_{komp} v_{komp,bk} \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + \sum_{komp} v_{komp,bk} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial \beta_{kx}} + v_{w,bk} \frac{\partial \ln a_w}{\partial \beta_{kx}} \quad [93]$$

Die letzten beiden Terme sind in Lösungen mit geringem Komplexmetallgehalt vernachlässigbar. Die Differentiale des ersten Summenterms sind bereits aus den vorherigen Ausführungen bekannt.

## Ableitung nach den Pitzer-Koeffizienten

$$\frac{\partial r}{\partial p_{par}} = \frac{\partial \ln K_{bk,ber}}{\partial p_{par}} = \sum_{komp} v_{komp,bk} \frac{\partial \ln m_{komp}}{\partial p_{par}} + \sum_{komp} v_{komp,bk} \frac{\partial \ln \gamma_{komp}}{\partial p_{par}} + v_{w,bk} \frac{\partial \ln a_w}{\partial p_{par}} \quad [94]$$

Der letzte Term ist in Lösungen mit großem Überschuß des Komplexanions gegenüber dem Komplexmetall vernachlässigbar. Ebenso verhält es sich mit allen Differentialen  $\partial \ln m_{\text{komp}} / \partial p_{\text{par}}$  außer  $\partial \ln m_M / \partial p_{\text{par}}$ . Die verbleibenden partiellen Ableitungen sind bereits aus den vorherigen Ausführungen bekannt.

## 14 Anhang D: Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkungen des Zinks mit den Ionen des ozeanischen Systems.

Der in Tabelle 14.1 aufgeführte Parametersatz wurde von HAGEMANN /HAG 95/ auf der Grundlage der bei HERBERT und MÖNIG /HER 96/ aufgeführten Literaturdaten entwickelt.

**Tabelle 14.1:** Pitzerkoeffizienten für Zink (aus /HAG 95/)

Koeffizient <sup>*</sup>	Wert	Koeffizient	Wert
$\beta^{(0)}_{\text{Zn,Cl}}$	$0,0635 \pm 0,05$	$\beta^{(0)}_{\text{Zn,SO}_4}$	$0,1827 \pm 0,002$
$\alpha_1_{\text{Zn,Cl}}$	1,4	$\alpha_1_{\text{Zn,SO}_4}$	1,4
$\beta^{(1)}_{\text{Zn,Cl}}$	$1,4493 \pm 0,1$	$\beta^{(1)}_{\text{Zn,SO}_4}$	$3,006 \pm 0,02$
$\alpha_2_{\text{Zn,Cl}}$	-0,5	$\alpha_2_{\text{Zn,SO}_4}$	12
$\beta^{(2)}_{\text{Zn,Cl}}$	$-0,0058 \pm 0,0002$	$\beta^{(2)}_{\text{Zn,SO}_4}$	$-36,91 \pm 0,6$
$C_{\text{Zn,Cl}}$	$0,0031 \pm 0,0006$	$C_{\text{Zn,SO}_4}$	$-0,00825 \pm 0,0002$
$\Psi_{\text{Zn,Na,Cl}}$	$-0,0348 \pm 0,0009$	$\Psi_{\text{Zn,Na,SO}_4}$	$0,0431 \pm 0,006$
$\Psi_{\text{Zn,K,Cl}}$	$-0,0258 \pm 0,004$	$\Psi_{\text{Zn,K,SO}_4}$	$-0,0214 \pm 0,02$
$\Psi_{\text{Zn,Mg,Cl}}$	$-0,0886 \pm 0,01$	$\Psi_{\text{Zn,Ca,SO}_4}$	$0,035 \pm 0,01$
$\Psi_{\text{Zn,Ca,Cl}}$	$-0,0287 \pm 0,01$	$\Psi_{\text{Zn,Cl,SO}_4}$	$0,035 \pm 0,004$
$\theta_{\text{Zn,Na}}$	$-0,0933 \pm 0,02$		
$\theta_{\text{Zn,K}}$	$-0,0980 \pm 0,02$		

<sup>\*</sup> alle nicht aufgeführten Parameter waren nicht signifikant

Folgende Löslichkeitskonstanten zinkhaltiger Bodenkörper lagen der Berechnung zugrunde:

**Tabelle 14.2:** Löslichkeitskonstanten zinkhaltiger Festphasen

Festphase	Löslichkeitskonstante lnK	Quelle
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$-4,25 \pm 0,02$	/HAG 95/
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$-12,87 \pm 0,04$	/HAG 95/
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$-7,29 \pm 0,02$	/HAG 95/

## 15 Literatur

- /ALL 33/** Allmand A. J. und Burrage L. J. (1933): Thermodynamical study of systems of the type  $\text{PbCl}_2\text{-RCl-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ , Part II. Trans. Faraday Soc. (29), 679-689.
- /BAR 50/** Barker C. W., Powell J. und Young R. S. (1950): The solubility of lead in zinc sulphate solutions. J. Soc. Chem. Ind. (69), 362.
- /BER 56/** Bergerhoff G. und Schmitz-Dumont O. (1956): Die Kristallstruktur des Kaliumhexachlorocadmats(II), Z. Anorg. Allg. Chem. (284), 10-19.
- /BRA 36/** Brasher D. M. und Parton H. N. (1935): A thermodynamical study of systems of the type  $\text{PbCl}_2\text{-RCl-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ . Part III, Trans. Faraday Soc. 31, 681-686.
- /BUR 26/** Burrage L. J. (1926): Studies of equilibria in systems of the type lead halide - potassium halide - water, J. Chem. Soc. (126), 1703-1709.
- /BYR 81/** Byrne R. H., Young R. W. und Miller W. L. (1981): Lead chloride complexation using ultraviolet molar absorptivity characteristics, J. Solution Chem. (10,4), 243-251.
- /BYR 84/** Byrne R. H. und Miller W. L. (1984): Medium composition dependence of lead(II) complexation by chloride ion, Am. J. Sci. (284), 79-94.
- /CAV 50/** Cavigli M. (1950): Solubilità del solfato di piombo in soluzioni acquose contenenti cloruro potassico, Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. (Pisa), Memorie (57A), 12-31.
- /CET 78/** Çetin I. und Berkem A. R. (1978): Détermination de la solubilité dans l'eau pure et en présence de divers électrolytes non homoioniques et non précipitant des sels peu solubles et de détermination des coefficients d'activité, Chimica Acta Turc. (6), 51-85.
- /CIZ 36/** Čížikov D. M. und Šachov A. S. (1936): Izučenie rastvorimosti sistemy: chloristyj svinec - chloristyj kal'cij - chloristyj cink v vodnoj srede, Žurn. Prikl. Chim, (9,3), 1387-1393.
- /CLE 80/** Clever H. L. und Johnston F. J. (1980): The solubility of some sparingly soluble lead salts: an evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solution, J. Phys. Chem. Ref. Data (9,3), 751-784.
- /DEA 27/** Deacon G. E. (1927): Studies of equilibria in the systems sodium chloride - lead chloride - water, lithium chloride - lead chloride - water, J. Chem. Soc. (130), 2063-2065.
- /FED 72/** Fedorov V. A., Shishin L. P., Likhacheva S. G., Fedorova A. V. und Mironov V. E. (1972): Influence of the ionic strength of the solution on the formation of the bromochloro-complex of lead(II), Russ. J. Inorg. Chem. (17,1), 41-43.
- /FED 76/** Fedorov V. A. und Shishin L. P. (1976): The thermodynamic constants for the formation of dinuclear lead halide complexes  $\text{Pb}_2\text{X}^{3+}$ , Russ. J. Phys. Chem. (50), 210-211.



- /FOX 78/** Fox M. F., Barker B. E. und Hayon E. (1978): Far-ultraviolet solution spectroscopy of chloride ion, J. Chem. Soc. (Farad. Trans.) (74), 1776-1785.
- /FRO 30/** Fromherz H. und Menschik W. (1930): Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässrigen Lösungen, Z. Phys. Chem. (7B, 6), 439-469.
- /FRO 31/** Fromherz H. und Lih K.-H. (1931): Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Blei- und Thallohalogeniden in wässriger Lösung, Z. Phys. Chem. (153A), 321-375.
- /FRO 37/** Fromherz H. und Walls H. J. (1937): Über die Lichtabsorption und Assoziation der Zinn(II)-halogenide in wässriger Lösung, Z. Phys. Chem. (178A), 29-36.
- /GAM 85/** Gampp H., Maeder M., Meyer C. J. und Zuberbühler A. D. (1985): Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - I Mathematical considerations, Talanta (32) 95-101.
- /GAR 42/** Garrett A. B., Noble M. V. und Miller S. (1942): The chemistry of group I: silver, mercury, lead, J. Chem. Educ. 19, 485-489.
- /GAR 70/** Gardner G. und Nancollas G. H. (1970): Complex formation in lead sulfate solutions, Anal. Chem. 42 (7) 794-795.
- /GOL 40/** Golovatif R. N. (1940): Vlijanie odnoimennogo iona v prisutstvii elektrolita bez obščego iona na rastvorimost' osadka, Žurn. Prikl. Chim. (8,4), 586-0.
- /GRI 76/** Grigorjan V. Z. (1976): Issledovanie rastvorimosti v sisteme  $\text{PbSO}_4\text{-NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  pri 25, 50° i temperature kiplenija, Armjanskij Chim. Žurn. (29,8), 674-679.
- /GRO 40a/** Gromov B. V. (1940a): K voprosy o kompleksobrazovanii v sisteme  $\text{PbCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , Žurn. Prikl. Chim. (13,3), 337-344.
- /GRO 40b/** Gromov B. V. (1940b): Ravnovesie v sisteme  $\text{PbSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , Žurn. Prikl. Chim. 13 (3), 345-356.
- /HAG 95/** Hagemann S. (1995): Verfahren zur Charakterisierung schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle und ihrer Auslaugung durch hochsalinare Lösungen, Diplom-Arbeit, Technische Universität Braunschweig. 139 S.
- /HAI 65/** Haight Jr. G. P. und Peterson J. R. (1965): Chloro complexes of lead(II), Inorg. Chem. (4), 1073-1075.
- /HAR 80/** Harvie C. E. und Weare J. H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration, Geochim. Cosmochim. Acta (44), 981-997.
- /HAR 84/** Harvie C. E., Møller N. und Weare J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C, Geochim. Cosmochim. Acta (48), 723-751.

- /HER 23/** Herz W. und Hellebrandt M. (1923): Die Löslichkeit von Bleichlorid und Bleibromid in wäßrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalichloridsalzen, Z. Anorg. Allg. Chem. (130), 188-198.
- /HER 96/** Herbert H.-J. und Mönig J. (1996): Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen, GRS-Bericht (126), 184 S.
- /HER 99/** Herbert H.-J., Moog H. und Hagemann S. (1999): Experimentelle Untersuchungen und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in Untertagedeponien in Salzformationen, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben mit der Kennziffer 02 C 0475 8, GRS-A-Bericht 2655.
- /HUT 73/** Hutchinson M. H. und Higginson W. C. E. (1973): Stability constants for association between cations and some univalent anions, J. Chem. Soc. Dalton, 1247-1253.
- /HUY 27/** Huybrechts M. und Ramelot (1927), Bull. Soc. Chim. Belges (36), 239-260.
- /HUY 30/** Huybrechts M. und de Langeron N. A. (1930) Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau et dans des solutions de sulfate sodique, Bull. Soc. Chim. Belges (39), 43-57.
- /JOH 78/** Johnson K. S. und Pytkowicz R. M. (1978): Ion association of  $\text{Cl}^-$  with  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in aqueous solutions at 25°C, Am. J. Sci. (278), 1428-1447.
- /KAM 43/** Kameyama N. und Fukumoto T. (1943), Kôgyô Kagaku Zasshi (46), 1149-1152.
- /KAT 60/** Katkov Ju. A. und Lebedev B. N. (1960), Trudy Instituta Matallurgii i Obogaščenija Akad. Nauk Kaz. SSR (2), 92-102.
- /KEN 25/** Kendall J. und Sloan C. H. (1925): The solubility of slightly soluble chlorides in concentrated chloride solutions, J. Am. Chem. Soc. (47), 2306-2317.
- /KHA 73/** Kharaka Y. K. und Barnes I. (1973) SOLMNEQ: solution-mineral equilibrium computations, U. S. Geol. Surv., Menlo Park. California.
- /KÖN 94/** Könnecke J. T. (1994): Entwicklung eines flexiblen, nutzerfreundlichen Programmsystems für thermodynamische Berechnungen und Modellierungen an Elektrolytlösungen, Dissertation, Freiberg.
- /KOL 33/** Kolthoff I. M. und Rosenblum C. (1933): The adsorbent properties and the specific surface of lead sulfate, J. Am. Chem. Soc. (55), 2656-2664.
- /KOL 42/** Kolthoff I. M., Perlich R. W. und Weiblen D. (1942): The solubility of lead sulfate and of lead oxalate in various media, J. Phys. Chem. (46), 561-570.
- /KOR 61/** Korenman I. M. (1961): Konstanta dissociacii sulfata svinca, Izv. Vysš. Učebn. zav. SSSR, Chim. Chim. Technol., (4), 554-557.
- /KUZ 93/** Kuznetsova E. M. (1993) Mean ionic coefficient and osmotic coefficient for strong electrolyte solutions in wide concentrational range, Russ. J. Electrochem. (29-9), 1118-1124.

- /LEW 53/** Lewin S. Z., Vance J. E. und Nelson L. B. (1953): The solubility of lead chloride in sodium chloride, perchloric acid and hydrochloric acid, J. Am. Chem. Soc. (75), 2768.
- /LEY 32/** Ley H. und Ahrends B. (1932): Absorptionspektren von Schwefelverbindungen in verschiedenen Wertigkeitsstufen, Z. Phys. Chem. (52), 311-324.
- /LIN 78/** Lind C. J. (1978): Polarographic determination of lead hydroxide formation constants at low ionic strength, Environ. Sci. Technol. (12), 1406-1410.
- /LOZ 92/** Lozar J., Schuffenecker L. und Moliner J. (1992): Determination des propriétés électrochimiques et thermodynamiques de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCl}^+$  et  $\text{PbCl}_2$  a partir de mesures de conductivité de solutions aqueuses de chlorure de plomb a 25°C, Electrochim. Acta (37,13), 2519-2522.
- /MCT 85/** McTigue P. T. und Verity B. (1985): A re-determination of the standard potential of the  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pb}(\text{s})$  half cell, J. Electroanal. Chem. (194), 191-196.
- /MGA 91/** Mgaidi A., Fürst W. und Renon H. (1991): Representation of the solubility of lead chloride in various chloride solutions with Pitzer's model, Metall. Trans. B (22B), 491-498.
- /MIL 84/** Millero F. J. und Byrne R. H. (1984): Use of Pitzer's equations to determine the media effect on the formation of lead chloro complexes, Geochim. Cosmochim. Acta (48), 1145-1150.
- /MIR 61/** Mironov V. E. (1961): Potentiometric investigation of the effect of alkali metal cations on the formation of complex chlorides of divalent lead in aqueous solution, Russ. J. Inorg. Chem. (6,2), 205-209.
- /MIR 64/** Mironov V. E., Kul'ba F. Ya., Fedorov V. A. und Fedorova A. V. (1964): Chloro-complexes of lead(II), Russ. J. Inorg. Chem. (9,9), 1155-1156.
- /NAN 55/** Nancollas G. H. (1955): Thermodynamics of ion association. Part I. Lead chloride, bromide, and nitrate, J. Phys. Chem. (59), 1458-1462.
- /NOY 92/** Noyes A. A. (1892): Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen, Z. Phys. Chem. (9), 603-632.
- /OLD 62/** Oldham K. B. (1962): Activity coefficients in the system  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4$ , J. Phys. Chem. (60), 1646-1655.
- /PAI 92/** Paige C. R., Kornicker W. A., Hileman Jr. O. E. und Snodgrass W. J. (1992): Modelling solution equilibria for uranium ore processing: The  $\text{PbSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  systems, Geochim. Cosmochim. Acta (56), 1165-1173.
- /PAP 55/** Papoff P., Riccoboni L. und Caliumi M. (1955): Comportamento polarografico delle soluzioni cloridiche di  $\text{Pb}^{++}$ , Gazz. chim. ital. (85), 69-102.
- /PAR 39/** Parton H. N., Robinson R. A. und Metson A. J. (1939): Anomalies in aqueous solutions of potassium chloride and lead chloride, Trans. Faraday Soc. (39), 402-412.

- /PIT 73a/** Pitzer K. S. (1973): Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations, J. Phys. Chem. (77,2), 268-277.
- /PIT 73b/** Pitzer K. S. und Mayorga G. (1973): Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, J. Phys. Chem. (77), 2300-2308.
- /PIT 91/** Pitzer K. S. (1991): Activity coefficients in electrolyte solutions, 2<sup>nd</sup> ed, CRC Press, Boca Raton, 542 S.
- /PLU 76/** Plummer L. N., Jones B. F. und Truesdell A. H. (1976): WATEQF - a FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters, U. S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. 76-13.
- /PRA 80/** Prasad A. K. und Prasad B. (1980): Dissociation of  $\text{PbCl}^+$  in aqueous solutions and related thermodynamic quantities, Indian J. Chem. (57), 155-159.
- /PUC 57/** Pučar Z. (1957): Elektrophorese der Halogenokomplexe von Hg(II), Bi(III), Cd(II), Pb(II) und Cu(II). I. Chlorokomplexe in Chlorwasserstoffsäure, Anal. Chim. Acta (17), 476-484.
- /RAF 82/** Rafal'skij R. P. und Masalovic A. P. (1982): Determination of the instability constants of lead complexes at elevated temperatures, Geochem. Int. (18-6), 158.
- /RAN 35/** Randall M. und Shaw D. L. (1935): Potassium lead sulfate, lead sulfate, lead iodide, potassium, sulfate and iodide ions at 25°C, J. Am. Chem. Soc. (57), 427-429.
- /RIN 39/** Ringbom A. (1939): Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysemethoden I, Z. Anal. Chem. (115), 332-343.
- /RUY 86/** Ruaya J. R. und Seward T. M. (1986): The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350°C., Geochim. Cosmochim. Acta (50), 651-661.
- /SCH 68/** Schmidtke H. H. (1968): Electronic absorption spectroscopy. In: H. A. O. Hill und P. Day (Hrsg.) Physical methods in advanced inorganic chemistry, Interscience, London, 107-166.
- /SEW 84/** Seward T. M. (1984): The formation of lead(II) chloride complexes to 300°C: A spectrometric study, Geochim. Cosmochim. Acta (48), 121-134.
- /SIP 80/** Sipos L., Raspor B., Nürnberg H. W. und Pytkowicz R. M. (1980): Interaction of metal complexes with coulombic ion-pairs in aqueous media of high salinity, Marine Chem. (9), 37-47.
- /STO 48/** Stokes R. H. und Robinson R. A. (1948): Ionic hydration and activity in electrolyte solutions, J. Am. Chem. Soc. (70), 1870-1878.
- /TAN 46/** Tananaev I. V. und Mizeckaja I. B. (1946): Fiziko-chimičeskij analiz sistem, imejuščich značenie v analitičeskoj chimii, Žurn. Anal. Chim. (1,1), 6-20.
- /TAN 87/** Tan K. G., Bartels K. und Bedard P. L. (1987): Lead chloride solubility and density data in binary aqueous solutions, Hydrometallurgy (17), 335-356.

- /TRU 74/** Truesdell A. H. und Jones B. F. (1974): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, J. Res. U.S. Geol. Surv. (2), 233-248.
- /TSA 76/** Tsai P. und Cooney R. P. (1976): Ultraviolet spectroscopic evidence for polynuclear lead(II) complexes in synthetic red sea brines, Chem. Geol. (18), 187-202.
- /VAN 60/** van't Ried N. und Kolthoff I. M. (1960): Studies on formation and aging of precipitates. XLVII. Maxima in particle size of lead sulfate formed under various conditions, J. Phys. Chem. (64), 1045-1047.
- /VIE 71/** Vierling F. (1971): Étude des équilibres de coordination entre les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, Bull. Soc. chim. France, 25-29.
- /VIE 72/** Vierling F. (1972): Interprétation plus élaborée des équilibres entre les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ . Solubilité de  $\text{PbCl}_2$  à 25°C dans les solutions  $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-)$  4M, Bull. Soc. Chim. France (11), 4096-4099.
- /WAG 68/** Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Harlow I., Bailey S. M., Schumm R. H. (1968): Natl. Bureau of Standards Tech. Note (U.S.) 270-3. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- /WOL 92a/** Wolery T. J. (1992): EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide and Related Documentation (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratories, Livermore, California.
- /WOL 92b/** Wolery T. J., Daveler S. (1992b): EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide and Related Documentation (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratories, Livermore, California.
- /YUR 76/** Yurchenko E. N., Kolonin G. R., Shionosova G. P. und Aksenova T. P. (1976): Determination of the formation constants of the complexes  $\text{PbCl}^+$  and  $\text{PbCl}_2$  at elevated temperatures by analysis of the integral intensities of their individual gaussian absorption bands, Russ. J. Inorg. Chem. (21,11), 1682-1685.
- /ZDA 58/** Ždanov A. K. und Jakovlev V. V. (1958): Rastvorimost' sulfata svinca v rastvorach elektrolitov pri 25 °C, Uzbek. Chim. Žurn. Akad. Nauk Uzbek. SSR (1,2), 5-10.

## Lebenslauf

Name: Sven Hagemann  
Anschrift: Heidgarten 19  
38518 Gifhorn

geboren am: 15.08.1969, Harderberg (Osnabrück)  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulausbildung: Grundschule in Gifhorn, 1975-1979  
Orientierungsstufe in Gifhorn, 1979-1981  
Gymnasium in Gifhorn, 1981-1988 (Abitur)

Hochschulausbildung: Chemie, Technische Universität Braunschweig, 1989-1996  
(Diplom)

Diplomarbeit: Verfahren zur Charakterisierung schwermetallhaltiger  
chemisch-toxischer Abfälle und ihrer Auslaugung durch  
hochsalinare Lösungen

Examen (Diplom): am 16.12.1995, Note "sehr gut"

Berufliche Tätigkeiten: 1.4.1996 - 31.7.1998: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der  
Technischen Universität Braunschweig  
Seit 1.10.1998: Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) in Braunschweig